ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1870.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XX.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

—

1870

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DU CHOC,

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,

Doyen de la Faculté des Sciences de Rennes.

(PARTIE EXPÉRIMENTALE EN COMMUN AVEC M. PAUL DUPRÉ.)

Plusieurs savants illustres ont pris pour objet de leurs études le phénomène *du choc;* la science leur doit des travaux remarquables [1]. Cependant la théorie mécanique de la chaleur ayant modifié certaines idées reçues, une nouvelle étude et surtout de nouvelles expériences sont devenues nécessaires; nous avons commencé ce travail et obtenu des résultats en partie inconnus que je vais exposer.

Dans le cas très-simple où deux billes identiques se rencontrent sur une droite que leurs centres parcourent avec des vitesses égales et de sens contraires, les forces vives disparaissent d'abord pendant la première partie du phénomène; une quantité de chaleur équivalente à ces forces vives et au travail de rapprochement des atomes apparaît en même temps. Si aucune force vive n'est ensuite régénérée, on dit que la substance est totalement dénuée d'élasticité. Si, au

---

[1] *Voir* ce qui a été écrit sur *le choc* par Maupertuis, Huyghens, Carnot, Coriolis (*Théorie mathématique des effets du jeu de billard*), etc.

contraire, les parties comprimées se débandent et forcent chacune des deux billes à retourner en arrière, la matière qui les compose est dite *élastique*. Des auteurs éminents (Poisson, *Traité de Mécanique*, Livre III, Chapitre VII, t. II, p. 208, première édition) définissent *parfaitement* élastiques les corps qui reprennent *exactement* leur forme primitive, lorsque la cause qui les a déformés vient à cesser d'agir. Ils admettent que la seconde partie du phénomène est alors symétrique de la première, de sorte que les deux billes reprendraient en sens contraires les vitesses dont elles étaient animées avant le choc.

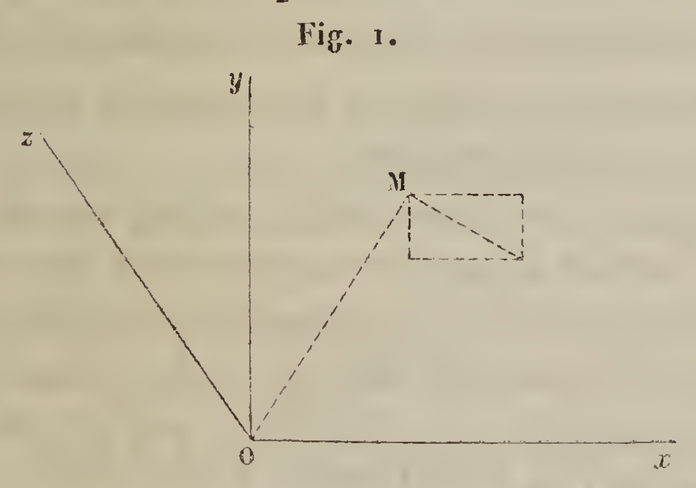
Beaucoup d'expériences exécutées par des physiciens habiles ont conduit à admettre que les solides comprimés ou déformés entre des limites *suffisamment restreintes*, reprennent en effet *sensiblement* leur état primitif lorsqu'on les abandonne ensuite à eux-mêmes, et nous supposerons dans tout ce Chapitre que cette *limite de l'élasticité* ne sera jamais dépassée. Mais cela ne suffit point pour autoriser la conséquence qui a été donnée jusqu'ici comme évidente : quelque faible que soit la durée du choc, une partie de la chaleur se dissémine par conductibilité, et la symétrie qu'on invoque comme évidente est incomplète, même quand on suppose négligeables les pertes qui correspondent aux altérations permanentes. Pendant la seconde partie du phénomène, les forces expansives sont respectivement moindres que pendant la première, et de là résulte qu'une portion seulement de la force vive est régénérée. Le reste, *en quantité d'autant plus grande que les corps conduisent mieux la chaleur et que le choc dure davantage*, demeure à l'état de force vive moléculaire ou chaleur : on l'appelait *force vive perdue*; aujourd'hui nous savons que rien ne se perd et qu'une quantité de chaleur *précisément équivalente* a été disséminée.

Les forces vives égales que possèdent avant le choc nos deux billes identiques peuvent être augmentées dans une

autre expérience; le choc durera un peu plus, l'étendue de la partie comprimée s'accroîtra et surtout la température s'élèvera davantage; on peut donc affirmer que la chaleur disséminée sera elle-même plus considérable. Toutefois, il y a trop d'inconnu dans cette question pour qu'il soit possible, en analysant le phénomène, d'obtenir par un raisonnement *à priori*, même une loi de première approximation, et c'est par l'expérience que nous étudierons plus loin le rapport de la force vive régénérée, à la force vive transformée en chaleur pendant la compression.

Le choc est évidemment un phénomène de mouvement relatif sur lequel n'influe en aucune manière une vitesse commune aux corps considérés; avant de prendre en considération l'élasticité, il sera bon d'établir d'abord les formules qui résultent de cette remarque déjà utilisée en partie par divers auteurs. Pour amoindrir les difficultés, nous prendrons toujours pour exemple le cas de deux corps sphériques homogènes dont les centres se meuvent dans un même plan; si le choc est oblique, il produit autour d'axes perpendiculaires à ce plan des rotations correspondant à des forces vives qui ne sont pas, à beaucoup près, toujours négligeables. Nous en tiendrons compte dans les calculs et, pour rendre cela plus facile, nous allons démontrer rapidement quelques théorèmes préliminaires.

Fig. 1.



1° *Lorsqu'un corps tourne avec une vitesse angulaire* ω *autour d'un axe* Oz (*fig.* 1) *passant par son centre de*

gravité et qu'il est en même temps animé d'un mouvement de translation de vitesse v parallèle à la droite Ox qui est perpendiculaire à Oz, la force vive totale s'obtient en faisant la somme des forces vives qui correspondent aux deux mouvements simultanés. Pour le faire voir, soient x, y, z les coordonnées rectangulaires d'un élément de masse m qui se projette en M sur le plan xy et soit r la distance à l'axe de rotation. La masse m est animée d'une vitesse $r\omega$ perpendiculaire à OM et qui peut être remplacée par une composante ωy parallèle à Ox et une composante ωx parallèle à Oy ; on a donc à considérer en définitive, parallèlement à Ox une vitesse $v + \omega y$ et parallèlement à Oy une vitesse $-\omega x$ seulement. De là il résulte que la force vive de la masse m est

$$\frac{1}{2} m [v^2 + \omega^2 (x^2 + y^2) + 2 v \omega y],$$

ce qui donne, pour le corps entier, en remplaçant $x^2 + y^2$ par r^2,

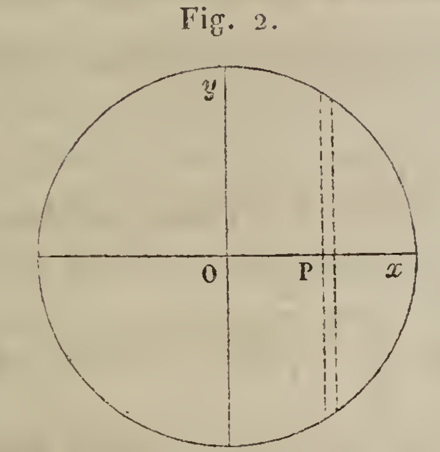
$$(1) \qquad \frac{1}{2} \Sigma m v^2 + \tfrac{1}{2} \Sigma m r^2 \omega^2 + v \omega \Sigma m y.$$

Cette expression justifie l'énoncé qui précède, car le premier terme exprime la force vive correspondant au mouvement de translation; le second, celle qui correspond au mouvement de rotation considéré isolément; enfin le troisième terme est nul, puisque le centre de gravité est dans le plan des zx par hypothèse.

2° *La force vive d'une bille homogène de rayon* R, *qui tourne autour d'un axe passant par son centre s'obtient en multipliant le cinquième de sa masse par le carré de la vitesse à l'équateur.* Soit Oy (*fig.* 2) l'axe de rotation, et yOx une section de la bille faite par un plan qui contient cet axe ; si l'on prend $OP = x$ et $x + dx$ pour rayons des bases de deux cylindres, l'intervalle compris entre eux contiendra une partie de la bille ayant pour masse

$2\pi x\,dx \times 2y \times \frac{\Delta}{g}$, et la force vive de cet élément sera, en

Fig. 2.



remplaçant $x^3\,dx$ par sa valeur déduite de $x^4 = (R^2 - y^2)^2$,

$$-\frac{2\pi\omega^2\Delta}{g}(R^2 - y^2)\,y^2dy;$$

Δ désigne le poids spécifique. Pour avoir la force vive totale, il faut intégrer de R à o, ce qui donne

(2) $$\frac{1}{5} \times \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\Delta}{g} R^2 \omega^2,$$

c'est-à-dire le résultat annoncé.

3° *Quand une sphère homogène tourne autour d'un axe passant par son centre, la somme des quantités de mouvement de ses molécules s'obtient en multipliant la masse totale par la vitesse à l'équateur et par le coefficient* $\frac{3\pi}{16}$. Il est commode d'employer la même décomposition en éléments de masse que dans le cas précédent; mais, au lieu de multiplier par $x^2\omega^2$, on multiplie seulement par $x\omega$, ce qui donne pour *quantité totale de mouvement de rotation*

$$\int_0^R \frac{4\pi\Delta\omega}{g}\, x^2y\,dx,$$

ou bien, en remplaçant y par sa valeur $\sqrt{R^2 - x^2}$,

$$\int_0^R \frac{4\pi\Delta\omega}{g}\sqrt{R^2 - x^2}\; x^2dx.$$

Au moyen des formules relatives à l'intégration des différentielles binômes, on abaisse l'exposant du facteur x^2, et, comme les limites annulent le terme délivré du signe $\int$, il reste

$$\frac{\pi R^2 \Delta\omega}{g} \int_0^R \sqrt{R^2 - x^2}\, dx.$$

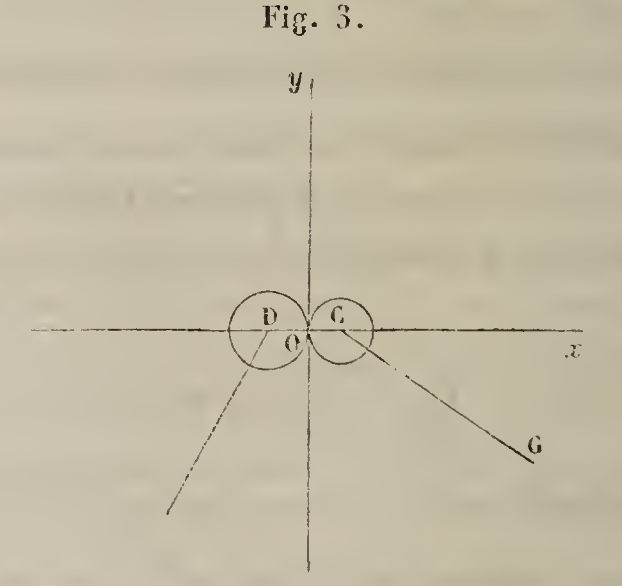
L'intégrale actuelle $\int_0^R \sqrt{R^2 - x^2}\, dx$, ou $\int_0^R y\, dx$, représente la surface d'un segment quatre fois moindre que le cercle; elle a pour valeur $\frac{\pi R^2}{4}$ et l'on arrive enfin au résultat annoncé

$$(3) \qquad \frac{\pi^2 R^4 \Delta\omega}{4g} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\Delta}{g} \times \frac{3}{16}\pi R\omega = \frac{3\pi}{16} MR\omega.$$

Formules relatives au choc résultant du principe de l'indépendance des mouvements simultanés.

Pour faciliter le langage, nous supposerons que les centres des billes se meuvent dans un plan horizontal et que les rotations s'effectuent autour d'axes verticaux, comme il est arrivé dans presque toutes nos expériences à cause des

Fig. 3.



dispositions adoptées. Pendant le choc, les deux centres

et le point de contact sont sur une même ligne droite CD (*fig.* 3) et c'est à partir de Cx que nous compterons les angles toujours dans le même sens. Les vitesses de translation des billes seront considérées comme positives lorsqu'elles éloigneront le centre de l'origine, et l'usage ordinaire sera également respecté pour les signes à donner aux vitesses de rotation. Soient maintenant pour la première bille C, de rayon r :

m sa masse,

v sa vitesse initiale dirigée de G vers C,

α l'angle xCG que cette vitesse fait avec l'axe,

ω la vitesse initiale de rotation.

Convenons d'accentuer les mêmes lettres pour désigner les mêmes quantités après le choc, et de les remplacer par des majuscules pour la seconde bille D. La force vive totale avant le choc a pour expression, en décomposant les vitesses de translation parallèlement à Ox et à Oy,

$$\frac{1}{2}mv^2\cos^2\alpha + \frac{1}{2}mv^2\sin^2\alpha + \frac{1}{5}mr^2\omega^2$$

$$+\frac{1}{2}MV^2\cos^2A + \frac{1}{2}MV^2\sin^2A + \frac{1}{5}MR^2\Omega^2.$$

Mais nous allons supposer, comme il a été dit plus haut, que les deux billes constituant le système matériel à étudier possèdent en outre une vitesse x parallèle à Ox et une vitesse y parallèle à Oy ; ces vitesses de translation commune seront sans influence sur le phénomène du choc et en particulier sur la perte de force vive : cela est évident. Nous attribuerons encore à la première bille une vitesse angulaire ω_0 et à la seconde une vitesse angulaire Ω_0 satisfaisant à la relation

$$r\omega_0 + R\Omega_0 = 0; \tag{4}$$

ainsi choisies, ces vitesses tendront évidemment pendant le choc à faire rouler les deux billes l'une sur l'autre. Elles

seront sans influence sur le choc, dont la durée est si faible qu'elle correspond à des déplacements négligeables, quoique les vitesses puissent éprouver des changements considérables. A la vérité, ce fait n'est point évident, et, s'il n'était point exact, un roulement appréciable déplacerait la compression et influerait sans doute sur les résultats. Pour éviter toute objection, nous nous sommes assurés, comme on le verra plus loin, par des expériences directes, que les rotations simultanées satisfaisant à la condition (4) ne modifient réellement pas les effets du choc.

Cela posé, la force vive avant le choc a pour expression

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} m(v\cos\alpha + x)^2 + \frac{1}{2} m(v\sin\alpha + y)^2 + \frac{1}{5} mr^2(\omega + \omega_0)^2 \\ & + \frac{1}{2}\mathrm{M}(\mathrm{V}\cos\mathrm{A} + x)^2 + \frac{1}{2}\mathrm{M}(\mathrm{V}\sin\mathrm{A} + y)^2 + \frac{1}{5}\mathrm{MR}^2(\Omega + \Omega_0)^2. \end{aligned} \right.$$

Après le choc, on trouve de même

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} m(v'\cos\alpha' + x)^2 + \frac{1}{2} m(v'\sin\alpha' + y)^2 + \frac{1}{5} mr^2(\omega' + \omega_0)^2 \\ & + \frac{1}{2}\mathrm{M}(\mathrm{V}'\cos\mathrm{A}' + x)^2 + \frac{1}{2}\mathrm{M}(\mathrm{V}'\sin\mathrm{A}' + y)^2 + \frac{1}{5}\mathrm{MR}^2(\Omega' + \Omega_0)^2. \end{aligned} \right.$$

Une simple soustraction fait connaître la force vive perdue pendant le choc; elle a pour valeur, après les simplifications et le remplacement (4) de Ω_0 par $-\frac{r}{\mathrm{R}}\omega_0$,

$$(7)\quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} m\left(v^2 - v'^2 + \frac{2}{5}r^2\omega^2 - \frac{2}{5}r^2\omega'^2\right) \\ & + \frac{1}{2}\mathrm{M}\left(\mathrm{V}^2 - \mathrm{V}'^2 + \frac{2}{5}\mathrm{R}^2\Omega^2 - \frac{2}{5}\mathrm{R}^2\Omega'^2\right) \\ & + (mv\cos\alpha + \mathrm{MV}\cos\mathrm{A} - mv'\cos\alpha' - \mathrm{MV}'\cos\mathrm{A}')\,x \\ & + (mv\sin\alpha + \mathrm{MV}\sin\mathrm{A} - mv'\sin\alpha' - \mathrm{MV}'\sin\mathrm{A}')\,y \\ & + [mr(\omega - \omega') - \mathrm{MR}(\Omega - \Omega')]\,\frac{2}{5}r\omega_0. \end{aligned} \right.$$

Puisqu'elle est indépendante de x, y, ω_0, les coefficients de

ces trois quantités sont nuls, et l'expression (7) se réduit à

$$(8)\quad \begin{cases} \frac{1}{2} m \left(v^2 - v'^2 + \frac{2}{5} r^2 \omega^2 - \frac{2}{5} r^2 \omega'^2 \right) \\ + \frac{1}{2} M \left(V^2 - V'^2 + \frac{2}{5} R^2 \Omega^2 - \frac{2}{5} R^2 \Omega'^2 \right), \end{cases}$$

et, de plus, on obtient les trois relations

$$(9)\quad mv \cos \alpha + MV \cos A = mv' \cos \alpha' + MV' \cos A',$$

$$(10)\quad mv \sin \alpha + MV \sin A = mv' \sin \alpha' + MV' \sin A',$$

$$(11)\quad mr(\omega' - \omega) = MR(\Omega' - \Omega).$$

Si, conformément à l'usage qui est basé sur le principe de l'indépendance des mouvements simultanés, on considère le mouvement des billes comme le résultat d'un mouvement parallèle à Ox et d'un mouvement parallèle à Oy, ce qui n'est légitime, dans l'étude des forces vives, qu'autant que ces axes sont rectangulaires, on arrive aux énoncés suivants :

1° Dans le mouvement parallèle à Ox qui produit ce que l'on appelle un *choc direct*, la somme des quantités de mouvement est la même après le choc qu'avant;

2° La même loi s'applique au choc tangentiel parallèlement à Oy;

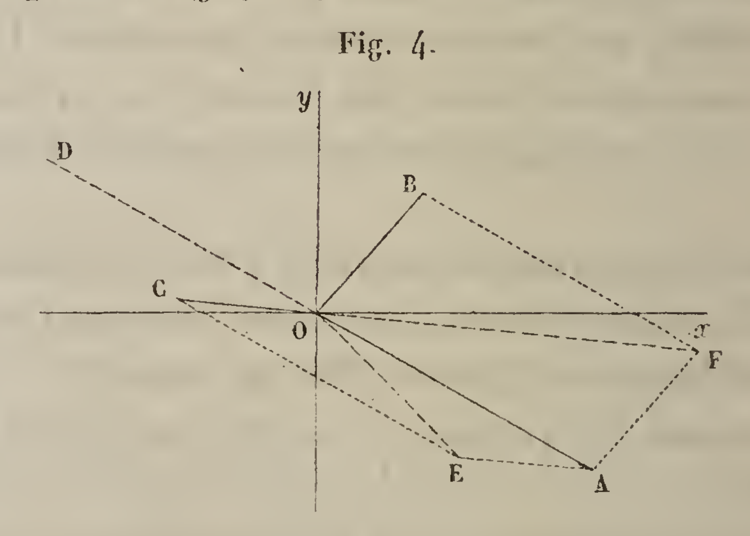
3° Si l'on considère à part les rotations des deux billes, leurs quantités de mouvement éprouvent pendant le choc des variations égales.

Remarque. — En faisant varier, dans certaines expériences exécutées dans ce but, les vitesses angulaires ω et Ω imprimées aux deux billes avant le choc, nous nous sommes assuré que les rotations n'exercent aucune influence sur le choc direct ou normal; *elles ne modifient que les vitesses parallèles à* Oy. Cette remarque, qui permet de séparer nettement l'étude des deux mouvements rectangulaires, facilite beaucoup la discussion des expériences, dont il est possible d'ailleurs de diminuer le nombre en ne don-

nant avant le choc aucun mouvement de translation à l'une des billes, et en ne faisant tourner que l'une d'entre elles. Par là on ne restreint pas la généralité des conséquences, puisqu'on peut attribuer au système des vitesses de translation et de rotation qui, sans influer sur le phénomène, permettent d'atteindre un cas donné quelconque. On pourrait même aller plus loin et ne mettre en mouvement que la petite bille, par exemple, sans la laisser en repos à son tour pour remplacer son rôle de bille choquante par celui de bille choquée ; mais les expériences réciproques fournissent des vérifications utiles, et nous en avons effectué quelques-unes. Il est donc nécessaire d'en donner la théorie.

Expériences réciproques. — La seconde bille est immobile au point O (*fig.* 4), où elle reçoit le choc de la première qui arrive suivant AO. Si l'on conserve les mêmes notations, on a pour données

Fig. 4.



$$m,\quad xOA = \alpha,\quad AO = v,\quad \omega,\quad M,$$

et l'on mesure dans l'expérience

$$\omega',\quad xOB = \alpha',\quad OB = v',\quad xOC = A',\quad OC = V',\quad \Omega';$$

pour simplifier la figure, les diamètres des billes ont été réduits à des points.

Nous allons montrer que ces valeurs suffisent, sans nouvelle expérience, pour faire connaître les quantités analogues qu'on obtiendrait dans l'expérience inverse effectuée

en laissant immobile au point O le centre de la première bille, laquelle continuera seulement à tourner sur elle-même avec une vitesse angulaire ω et en faisant arriver la seconde bille de D vers O avec une vitesse égale et opposée à AO. Dans ce qui suit, nous éviterons la confusion en ajoutant un accent au bas de chaque lettre désignant une quantité relative à la seconde expérience, de sorte qu'on aura

$$xOD = A_1 = 180^\circ + \alpha, \quad OD = V_1 = v,$$
$$xOE = A'_1, \qquad OE = V'_1,$$
$$xOF = \alpha'_1, \qquad OF = v'_1.$$

Afin de ramener la deuxième expérience à la première, attribuons aux deux billes, immédiatement avant le choc, une vitesse commune v dirigée de A vers D; la seconde bille va se trouver en repos à l'origine et la première la choquera absolument comme dans la première expérience ; de sorte que les lignes non ponctuées OA, OB, OC connues en grandeur et en direction représentent exactement ce qui se passe. Or l'attribution aux deux billes d'une vitesse commune n'a aucunement modifié le choc ; il suffit donc d'enlever cette vitesse aux billes après le choc, c'est-à-dire de leur redonner une vitesse contraire, pour obtenir sans effectuer réellement la deuxième expérience, les résultats qu'elle pourrait fournir. Ainsi, en menant par le point C une droite égale et parallèle à OD ou à OA, on obtient $OE = V'_1$ et $xOE = A'_1$; une droite égale et parallèle à OD ou à OA menée par le point B fait connaître $OF = v'_1$ et $xOF = \alpha'_1$. Quant aux vitesses angulaires ω'_1, Ω'_1, elles sont les mêmes que ω' et Ω', car l'addition et la soustraction des vitesses de translation n'influent évidemment pas sur leurs valeurs. Une construction graphique donnerait donc les résultats de la deuxième expérience avant qu'on les observe ; mais il est utile de chercher aussi les relations algébriques qui lient ensemble les quantité dont il vient d'être question.

Dans le triangle FOA, on a

$$FOA = \alpha - \alpha'_1,$$
$$OFA = BOF = 360^\circ - \alpha' + \alpha'_1,$$
$$OAF = \alpha' - \alpha - 180^\circ,$$

et il suffit d'écrire, en ayant égard aux signes, que les côtés sont proportionnels aux sinus des angles opposés, pour obtenir les relations

$$(12) \qquad \frac{v}{\sin(\alpha' - \alpha'_1)} = \frac{v'}{\sin(\alpha - \alpha'_1)} = \frac{v'_1}{\sin(\alpha - \alpha')}.$$

Le triangle AOE, dans lequel on a

$$EAO = COD = A_1 - A',$$
$$AEO = EOC = A' - A'_1,$$
$$EOA = A'_1 - \alpha,$$

donne de même

$$(13) \qquad \frac{v}{\sin(A'_1 - A')} = \frac{V'}{\sin(A'_1 - \alpha)} = \frac{V'_1}{\sin(A_1 - A')}.$$

On peut d'ailleurs appliquer à ces deux triangles les diverses formules de la Trigométrie.

La première équation (12), étant développée, conduit à

$$\tang \alpha'_1 = \frac{v' \sin \alpha' - v \sin \alpha}{v' \cos \alpha' - v \cos \alpha},$$

et, si l'on remplace ensuite le numérateur et le dénominateur de l'expression de $\tang \alpha'_1$ par leurs valeurs (9) et (10), il vient après réduction

$$(14) \qquad \tang \alpha'_1 = \tang A';$$

ainsi, quand on compare deux expériences réciproques, *les angles que la vitesse de la bille choquée fait avec l'axe dans les deux cas diffèrent de* 180 *degrés :*

$$(15) \qquad \alpha'_1 = A' - 180^\circ.$$

Projetons maintenant sur les axes Ox, Oy (*fig.* 4), les

contours OFA, OAE; cela conduit aux quatre relations suivantes :

(16) $$v'_1 \cos\alpha'_1 = -v\cos\alpha + v'\cos\alpha',$$

(17) $$v'_1 \sin\alpha'_1 = -v\sin\alpha + v'\sin\alpha',$$

(18) $$V'_1 \cos A'_1 = -v\cos\alpha + V'\cos A',$$

(19) $$V'_1 \sin A'_1 = -v\sin\alpha + V'\sin A'.$$

Au moyen de l'une d'entre elles, (16) par exemple, il est facile de démontrer un théorème simple et remarquable. Pour y parvenir, il suffit de remplacer le second membre par sa valeur (9), ce qui donne

$$v'_1 \cos\alpha'_1 = -\frac{M}{m} V'\cos A'$$

et de supprimer les facteurs $\cos\alpha'_1$ et $-\cos A'$ qui sont égaux d'après l'équation (15); il reste

(20) $$mv'_1 = MV'.$$

Dans deux expériences réciproques, les quantités de mouvement des billes choquées sont égales.

Étude expérimentale du choc.

Choc direct. — Jusqu'à présent nous n'avons tenu aucun compte des propriétés particulières des corps qui se choquent, de leur élasticité plus ou moins grande et de la faculté qu'ils ont, lorsque le choc est oblique, de pouvoir glisser plus ou moins facilement l'un sur l'autre suivant leur nature et le degré de poli de leur surface; ce qui reste est vaste et difficile et nous n'avons pas d'autre prétention que celle d'ouvrir plus largement la voie.

Dans le choc direct sans rotations préalables, les sinus des angles sont tous nuls et les cosinus égaux à $+1$ ou à -1; certaines formules deviennent identiques et d'autres se simplifient. Nous allons récrire ces dernières, qui por-

tent dans ce qui précède les numéros (9), (16), (18) et (20):

(21) $$mv = MV' + mv',$$

(21 *bis*) $$Mv = MV'_1 + mv'_1,$$

(22) $$v = v' + v'_1,$$

(23) $$v = V' + V'_1,$$

(24) $$mv'_1 = MV'.$$

Les équations (21) et (21) *bis* sont renfermées dans (22), (23) et (24), de sorte que nous n'avons que trois relations véritablement distinctes pour les expériences réciproques et une seule (21) pour les expériences isolées. Dans ce dernier cas, on donne v et l'on demande v' et V'; la solution complète du problème exige encore une équation exprimant une loi qu'il faut trouver expérimentalement; on peut la mettre sous la forme

(25) $$v = \psi(v', V').$$

Lorsqu'il s'agit de deux expériences réciproques, on donne encore v, et l'on demande v', V' et v'_1, V'_1; la loi appliquée à chacune des deux expériences donne (25) et

(26) $$v = \psi(V'_1, v'_1).$$

On possède alors une équation de plus que n'en exige la solution complète du problème; l'une de ces équations rentre dans les autres. Si l'on porte dans (26) les valeurs de V'_1 et v'_1 tirées de (23) et (22), il vient

(27) $$v = \psi[(v - V'), (v - v')],$$

et la comparaison avec (25) prouve que la fonction ψ conserve la même valeur quand on y change v' et V' en $(v - V')$ et $(v - v')$. Pour en obtenir expérimentalement une expression approchée, nous avons considéré d'abord le cas le plus simple, celui où l'une des billes a un rayon infini; l'autre était en ivoire et faisait partie de celles qui sont désignées dans le tableau suivant :

NUMÉROS.	POIDS.	DIAMÈTRE.	DENSITÉ.
1	28,50	31,05	1,728
2	44,85	36,75	1,707
3	68,68	42,75	1,653
4	128,14	51,75	1,728
5	141,03	53,00	1,772
6	157,50	55,25	1,754
7	191,03	59,5	1,702

Première série d'expériences.

Une plaque de marbre noir de Joué-en-Charnie ayant à peu près pour dimensions 935, 330 et 55 millimètres, représentait la bille de rayon infini. Elle était placée horizontalement, et la bille d'ivoire, munie d'un très-petit crochet en laiton, pendait au-dessus à une hauteur facile à régler au moyen d'un treuil sur lequel s'enroulait le fil de suspension. Un cathétomètre servait à apprécier cette distance h, en millimètres; la lunette de cet instrument était descendue ensuite au-dessous du sommet de la bille d'une quantité égale à la perte de hauteur présumée. Quand l'observateur donnait le signal, on brûlait le fil et, si l'ascension adoptée h_1 n'était pas exacte, on recommençait en la corrigeant.

Les données manquent pour calculer le travail dû à la résistance de l'air dont on sait seulement trouver une limite supérieure; on l'a négligé : il atteignait à peine les erreurs expérimentales possibles.

Voici le tableau des résultats obtenus avec la bille n° 1 :

h	h_1	Ph	$\eta^2 = \frac{h_1}{h}$.	DISTANCES à la moyenne.	η	DISTANCES à la moyenne.	h_1 calculé.	DIFFÉRENCES.
0	0	0	0,810	0,070	0,900	0,040	0	0
20	16,00	0,57	0,800	0,060	0,894	0,034	15,76	0,24
40	31,48	1,14	0,787	0,047	0,887	0,027	31,08	0,40
60	46,33	1,70	0,772	0,032	0,879	0,019	45,95	0,38
80	60,38	2,28	0,755	0,015	0,869	0,009	60,38	0
100	74,08	2,85	0,741	0,001	0,861	0,001	74,37	0,29
120	87,37	3,42	0,728	0,012	0,853	0,007	87,91	0,54
140	100,30	3,99	0,716	0,024	0,846	0,014	101,01	0,71
160	112,72	4,56	0,705	0,035	0,840	0,020	113,67	0,95
180	125,88	5,13	0,699	0,041	0,836	0,024	125,88	0
200	138,60	5,70	0,693	0,047	0,833	0,027	137,65	0,95

Une courbe de grandes dimensions a été tracée en prenant 3 h pour abscisse et 3 h_1 pour ordonnée ; les points s'écartaient tous fort peu de la courbe qui tournait sa concavité vers l'axe des abscisses. La courbure était faible, et l'on en a conclu que, dans les cas où une grande approximation n'est pas nécessaire, on peut adopter une droite passant par l'origine et considérer le rapport

$$\frac{h_1}{h} = \eta^2 \tag{28}$$

comme constant. Il est inscrit dans la quatrième colonne, sa valeur moyenne est 0,740, et l'on peut voir dans la cinquième colonne que les écarts relatifs sont tous inférieurs à $\frac{1}{10}$. La sixième colonne contient la racine carrée de ce rapport ou la quantité η qui se présente souvent dans les calculs ; sa valeur moyenne est 0,860, et la septième colonne montre que les écarts sont tous inférieurs à $\frac{1}{20}$. Ainsi la loi de première approximation peut, en remarquant que les hauteurs sont proportionnelles aux carrés des vitesses, être énoncée de la sorte :

Le rapport de la force vive régénérée après la com-

pression maximum à la force vive transformée d'abord en chaleur, est constant.

Quand on veut une approximation plus grande, il faut tenir compte de ce que ce rapport décroît, quoique assez lentement, à mesure qu'augmente la force vive initiale dont la valeur Ph est inscrite dans la troisième colonne en millidyne. Si l'on suppose les variations de η^2 proportionnelles à celles de Ph, on arrive à représenter par

$$(29)\quad \begin{cases} \eta^2 = 0,799083 - \dfrac{0,00055417}{\mathrm{P}}\,\mathrm{P}h \\ \text{ou} \\ h_1 = 0,799083\,h - 0,00055417\,h^2 \end{cases}$$

la relation qui lie ces deux quantités en calculant les paramètres au moyen des valeurs de h_1 correspondant à $h = 80$ et à $h = 180$. La huitième colonne contient les valeurs de h_1 calculées avec la formule (29) et la neuvième fait connaître les différences avec les valeurs expérimentales; elles sont inférieures à $\frac{h_1}{100}$ pour la plupart, et l'on peut admettre comme loi de seconde approximation que *le rapport de la force vive régénérée après la compression maximum à la force vive transformée d'abord en chaleur éprouve des variations proportionnelles à la force vive initiale.*

Nous adopterons pour mesure de l'élasticité le rapport η^2 toujours compris entre les nombres 0 et 1 correspondant aux cas extrêmes de l'élasticité nulle et de l'élasticité parfaite qui n'existent point daus la nature.

Avec les billes n°s 2 et 7 il a été fait des expériences analogues à celles qui viennent d'être décrites; il nous a semblé reconnaître que ces trois billes n'ont pas été construites avec des ivoires identiques. Voici deux tableaux qui contiennent, le premier, les résultats donnés par le n° 2 et, le second, les résultats fournis par le n° 7. Les formules

empiriques

(30) $$h_1 = 0{,}71425\,h - 0{,}00026875\,h^2,$$

(31) $$h_1 = 0{,}68575\,h - 0{,}00037969\,h^2,$$

obtenues au moyen des expériences relatives aux valeurs 80 et 160 prises pour h, reproduisent les séries des h_1 d'une manière satisfaisante.

Bille n° 2.

h	h_1	Ph	$\eta^2 = \frac{h_1}{h}$.	DISTANCES a la moyenne.	η	DISTANCES à la moyenne.	h_1 calculé.	DIFFÉ-RENCES.
0	0	0	0,719	0,024	0,848	0,011	0	0
20	14,25	0,90	0,712	0,017	0,844	00007	14,18	0,07
40	28,33	1,79	0,708	0,013	0,841	0,004	28,14	0,19
60	42,00	2,69	0,700	0,005	0,837	0	41,89	0,11
80	55,42	3,59	0,693	0,002	0,832	0,005	55,42	0
100	68,89	4,49	0,689	0,006	0,830	0,007	68,74	0,15
120	81,80	5,33	0,682	0,013	0,826	0,011	81,84	0,04
140	94,75	6,28	0,677	0,018	0,823	0,014	94,73	0,02
160	107,4	7,18	0,671	0,024	0,819	0,018	107,4	0

Bille n° 7.

h	h_1	Ph	$\eta^2 = \frac{h_1}{h}$.	DISTANCES à la moyenne.	η	DISTANCES à la moyenne.	h_1 calculé.	DIFFÉ-RENCES.
0	0	0	0,697	0,035	0,835	0,020	0	0
20	13,77	3,82	0,688	0,026	0,829	0,014	13,56	0,21
40	27,03	7,64	0,676	0,014	0,822	0,007	26,82	0,21
60	40,10	11,46	0,667	0,005	0,817	0,002	39,78	0,32
80	52,43	15,28	0,655	0,007	0,809	0,006	52,43	0
100	65,03	19,10	0,650	0,012	0,806	0,009	64,78	0,25
120	76,83	22,92	0,640	0,022	0,800	0,015	76,82	0,01
140	88,47	26,74	0,632	0,030	0,795	0,020	88,56	0,09
160	100,00	30,56	0,625	0,037	0,791	0,024	100,00	0

Pour la bille n° 2 la valeur moyenne de η est 0,837. Ce

nombre est précisément la moyenne entre les résultats analogues 0,860 et 0,815 trouvés pour le n° 1 et le n° 7. Le plus grand écart relatif est $\frac{1}{46}$; pour η^2 c'est $\frac{1}{23}$.

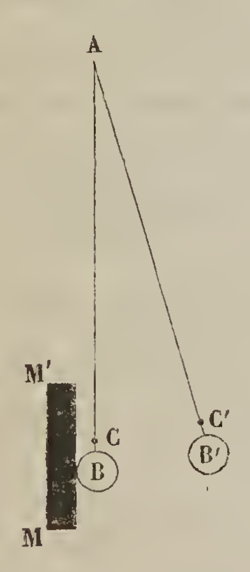
La bille n° 7 a donné pour valeur moyenne de η : 0,815 et le plus grand écart relatif a été $\frac{1}{34}$, ce qui correspond à $\frac{1}{17}$ pour η^2. La constance de η n'étant qu'une loi de première approximation, on ne doit pas être surpris de voir les valeurs de cette quantité un peu plus faibles pour la grosse bille; puisque, à écarts égaux, elle possède au moment du choc, des forces vives initiales plus grandes.

Seconde série d'expériences.

Dans tous les cas où le rayon de l'une des billes n'est point supposé infini, nos expériences ont été faites avec des sphères d'ivoire suspendues à des fils flexibles et l'écart de la verticale avant et après le choc donnait les vitesses. Nous avons jugé utile de recommencer les expériences qui précèdent en employant le même mode de suspension.

Une bille d'ivoire B (*fig*. 5) était attachée à l'extrémité

Fig. 5.



inférieure d'un fil flexible fixé au plafond du laboratoire par son autre extrémité A. En repos, elle touchait la plaque de marbre déjà employée dans la première série d'expériences. Lorsqu'on écartait le fil dans un plan ABB' perpen-

diculaire à la surface verticale du marbre, un de ses points C, situé près de la bille, parcourait le bord tranchant d'une règle divisée en millimètres. Cette règle, fixée par cinq vis sur un support vertical, avait été amenée par flexion à la forme cylindrique et son arête divisée avait la forme d'une circonférence ayant son centre en A et pour rayon

$$l = 3094;$$

de sorte que chaque degré valait 54 millimètres. Le pendule étant retenu dans la position AB' par un fil attaché d'une part à un point fixe et terminé d'ailleurs par un anneau embrassant la bille, il suffisait de brûler le fil pour obtenir l'abandon *sans secousses* dans une position initiale inscrite à l'avance. Si on nomme β l'angle d'écart, il est évident que la hauteur de chute a pour expression

$$(32) \qquad l(1 - \cos\beta) \quad \text{ou} \quad 2l \sin^2 \tfrac{1}{2}\beta.$$

D'ailleurs on a pour valeur de la vitesse

$$(33) \qquad 2\sqrt{gl} \sin \tfrac{1}{2}\beta,$$

et les carrés des vitesses sont entre eux comme les hauteurs de chute ; l'équation (28) devient donc, en nommant β' l'écart après le choc et extrayant les racines carrées,

$$(34) \qquad \eta = \frac{\sin \frac{1}{2}\beta'}{\sin \frac{1}{2}\beta}.$$

Les écarts employés n'ont pas été assez considérables pour rendre nécessaire l'emploi des sinus, et il a suffi de faire usage de la formule plus simple

$$(35) \qquad \eta = \frac{\beta'}{\beta}.$$

Dans toutes les formules homogènes, on peut remplacer les vitesses par les nombres de millimètres contenus dans les arcs β, β' qui leur sont proportionnels ; c'est ce que nous avons fait dans le tableau suivant. Mais les billes ne

peuvent se mouvoir sans vaincre la résistance que l'air leur oppose et sans entraîner les fils dont les divers points tendent à osciller dans des temps inégaux. Pour opérer les corrections rendues nécessaires par cette circonstance, nous avons fait accomplir à chaque bille sans choc, une double oscillation et nous avons observé la perte d'écart pour des écarts primitifs de 1000 et de 500 millimètres. Les pertes se sont montrées grossièrement proportionnelles aux carrés des écarts et, comme les corrections n'atteignent pas des chiffres très-élevés, cette loi suffit pour en calculer les valeurs avec une précision satisfaisante. Avant le choc, la bille fait une demi-oscillation, et l'écart primitif doit être diminué du quart de la perte observée dans la double oscillation; après le choc, la correction analogue est au contraire additive.

Il est évidemment à craindre que, dans le cas du choc, les corrections ne soient pas très-exactes ; car le fil tend à continuer sa course et s'oppose au retour de la bille, de sorte que les circonstances ne sont pas tout à fait les mêmes. C'est pour cela surtout que nous avons tenu à étudier le choc direct des billes contre la plaque de marbre au moyen du cathétomètre et au moyen de l'appareil (*fig.* 5) ; les valeurs obtenues pour r par les deux procédés s'accordent d'une manière satisfaisante et montrent que les corrections effectuées sur les vitesses v et v' avant de les inscrire dans les tableaux ne laissent pas trop à désirer.

N° de la bille.	v	v'	$\eta = \frac{v'}{v}$.	h	h_1	$\eta = \sqrt{\frac{h_1}{h}}$.	DIFFÉR. relative.
1	49,1	45,5	0,927	"	"	"	"
	99,8	92,2	0,924	"	"	"	"
	199,0	180,5	0,907	"	"	"	"
	297,8	264,1	0,887	"	"	"	"
	396,2	350,9	0,886	25,4	20,3	0,894	$\frac{1}{111}$
	494,0	433,9	0,878	39,4	31,0	0,887	$\frac{1}{99}$
	592,8	509,1	0,859	56,8	44,0	0,880	$\frac{1}{43}$
	690,2	587,7	0,852	77,0	58,7	0,873	$\frac{1}{43}$
	787,2	669,7	0,851	100,1	74,8	0,864	$\frac{1}{69}$
	883,8	746,3	0,844	126,2	92,0	0,854	$\frac{1}{89}$
	980,0	819,0	0,836	155,2	110,7	0,845	$\frac{1}{99}$
2	50,0	46,0	0,920	"	"	"	"
	99,8	91,4	0,916	"	"	"	"
	199,3	179,8	0,902	"	"	"	"
	298,4	264,5	0,886	"	"	"	"
	397,1	351,2	0,884	25,5	18,2	0,845	$\frac{1}{22}$
	495,5	432,6	0,873	39,7	28,2	0,843	$\frac{1}{28}$
	594,5	504,5	0,849	57,1	40,2	0,839	$\frac{1}{84}$
	692,5	586,2	0,846	77,5	54,0	0,835	$\frac{1}{77}$
	790,1	668,2	0,846	100,9	69,7	0,831	$\frac{1}{56}$
	887,5	741,3	0,835	127,3	86,5	0,824	$\frac{1}{77}$
	984,6	815,5	0,828	156,7	105,5	0,821	$\frac{1}{120}$
7	20,2	18,2	0,901	"	"	"	"
	70,2	61,8	0,880	"	"	"	"
	170,1	145,6	0,856	"	"	"	"
	269,8	226,6	0,840	"	"	"	"
	369,4	303,0	0,820	22,0	15,1	0,828	$\frac{1}{102}$
	468,9	380,6	0,812	35,5	24,1	0,824	$\frac{1}{68}$
	568,3	463,0	0,815	52,2	35,0	0,819	$\frac{1}{205}$
	667,5	536,5	0,804	72,0	47,5	0,812	$\frac{1}{102}$
	766,7	606,9	0,792	95,0	62,2	0,809	$\frac{1}{48}$
	865,7	681,0	0,790	121,1	77,7	0,801	$\frac{1}{74}$
	964,6	753,6	0,781	150,4	94,7	0,793	$\frac{1}{68}$

La cinquième colonne renferme les valeurs de h correspondantes à celles de v inscrites dans la seconde; elles ont été calculées par la relation géométrique

$$h = \frac{v_2}{2l}, \tag{36}$$

v désignant ici le nombre de millimètres contenus dans l'arc β.

Dans la sixième colonne se trouvent les valeurs de h_1 données par des courbes faites avec soin et qui représentent très-bien les résultats obtenus au moyen du cathétomètre.

La septième colonne contient les valeurs de $\sqrt{\frac{h_1}{h}}$, c'est-à-dire les valeurs de η par le cathétomètre. Les différences relatives entre ces valeurs et celles qui proviennent des mesures avec les fils sont inscrites dans la huitième colonne. Elles montrent que l'accord est satisfaisant et que la manière d'opérer les corrections doit inspirer confiance pour une première approximation.

Troisième série d'expériences.

Choc direct de deux billes. — Si l'on nomme u la vitesse de translation commune aux deux billes au moment de la compression maximum, la force vive transformée en chaleur dans le système a évidemment alors pour expression

$$\frac{1}{2} mv^2 - \frac{1}{2}(m + \mathrm{M}) u^2. \tag{37}$$

La chaleur qui se retransforme en force vive pendant la seconde partie du phénomène équivaut à

$$\frac{1}{2} mv'^2 + \frac{1}{2} \mathrm{MV}'^2 - \frac{1}{2}(m + \mathrm{M}) u^2; \tag{38}$$

on peut donc écrire le quotient de ces deux quantités et l'on arrive, d'après la définition même de η^2, à la formule

$$\eta^2 = \frac{mv'^2 + \mathrm{MV}'^2 - \frac{1}{2}(m + \mathrm{M}) u^2}{mv^2 - \frac{1}{2}(m + \mathrm{M}) u^2}. \tag{39}$$

Pour en tirer parti, il faut connaître la valeur de u^2, et l'on y parvient sans peine en employant encore l'artifice usité, c'est-à-dire en attribuant aux deux billes une vitesse commune x de même direction que v. L'expression

(37) devient

$$\frac{1}{2} m(v + x)^2 + \frac{1}{2} Mx^2 - \frac{1}{2}(m + M)(u + x)^2,$$

ou, en simplifiant et ordonnant par rapport à x,

$$\frac{1}{2} mv^2 - \frac{1}{2}(m + M)u^2 + [mv - (m + M)u]\,x.$$

Cette quantité devant être indépendant de x, on en conclut

(40) $$mv = (M + m)u;$$

ainsi, *la quantité de mouvement, lorsque la compression est maximum, est la même avant et après le choc* et la vitesse commune s'obtient *en divisant la quantité de mouvement avant le choc par la somme des masses des deux billes.* Ce sont là, d'ailleurs, des conséquences simples de théorèmes bien connus dont on les a souvent déduites.

Après substitution et simplification, l'équation (39) donne

(41) $$\eta^2 = \left(\frac{V' - v'}{v}\right)^2 \quad \text{ou} \quad \eta = \frac{V'}{v} - \frac{v'}{v}.$$

Dans une première approximation η est supposé constant; cette formule et l'équation (21) fournissent $\frac{V'}{v}$ et $\frac{v'}{v}$ qui demeurent constants lorsque v varie; on trouve

(42) $$\frac{v'}{v} = \frac{1 - \frac{M}{m}\eta}{1 + \frac{M}{m}},$$

(43) $$\frac{V'}{v} = \frac{1 + \eta}{1 + \frac{M}{m}}.$$

La formule (41) donne d'ailleurs

$$v = \frac{V' - v'}{\eta},$$

et si on la compare avec (25) on en conclut

$$\psi(v', V') = \frac{V' - v'}{n};$$

cette valeur de ψ, quoique fournie seulement par une formule empirique approchée, satisfait bien à la condition indiquée page 18; elle ne change point quand on remplace v' et V' par $v - V'$ et $v - v'$.

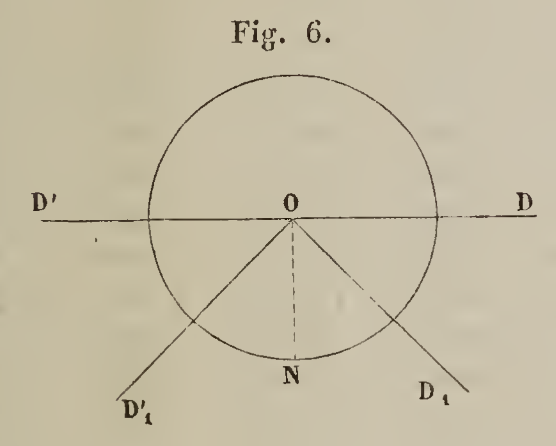
L'équation (42) fait voir que la bille choquante s'arrête au point où elle rencontre la bille choquée lorsque le rapport des masses satisfait à la condition

$$\frac{m}{M} = n,$$

et non, comme on l'a dit souvent, lorsque les masses sont égales. Avec les billes nos 5 et 6, qui donnent $\frac{m}{M} = 0,895$, l'expérience a bien réussi.

L'appareil qui nous a servi pour le choc direct de deux billes se compose d'un cercle horizontal divisé MM' (*fig.* 6)

Fig. 6.



ayant pour rayon 573 millimètres et sur lequel les centimètres indiquent les degrés. Les fils de suspension des billes sont attachés au plafond du laboratoire, le premier en un point situé au-dessus du centre O et le second en un point mobile au moyen d'une coulisse et que l'on fixe à une distance du premier égale à la demi-somme des diamètres. L'excentricité de ce second point exige des corrections faciles qui ont toujours été faites avec beaucoup d'attention. Pendant le repos, le plan vertical des deux fils coupe le

cercle suivant DD′; deux rayons OD, OD′ disposés comme celui de la seconde série d'expériences servent à mesurer les angles d'écart β, β', B, B′ avant et après le choc; B a toujours été pris nul afin de rendre, comme il a été dit plus haut, les expériences plus faciles sans restreindre leur généralité. D'ailleurs, puisqu'il s'agit de vérifier des formules homogènes et que les vitesses sont (33) sensiblement proportionnelles aux angles d'écart, on a pu légitimement prendre pour mesurer des vitesses les nombres de millimètres contenus dans les arcs décrits. Les billes n[os] 6 et 7 ont été d'abord employées; elles ont conduit à des résultats contenus dans le tableau suivant :

NUMÉROS des billes.	v	v'	V′	$\frac{v'}{v}+\frac{MV'}{mv}=1$	$\eta=\frac{V'}{v}-\frac{v'}{v}$	DIFFÉRENCE relative avec la moyenne.
7—5	994,0	192,0	1076,0	0,992	0,888	$\frac{1}{82}$
7—5	895,0	171,5	975,0	0,996	0,882	$\frac{1}{53}$
7—5	796,0	151,5	867,5	0,995	0,886	$\frac{1}{69}$
7—5	697,0	131,5	762,0	0,996	0,892	$\frac{1}{128}$
7—5	598,0	112,5	655,0	0,997	0,907	$\frac{1}{112}$
7—5	498,5	92,0	549,0	0,998	0,917	$\frac{1}{50}$
7—5	399,0	74,0	443,0	1,005	0,925	$\frac{1}{35}$
7—5	299,5	54,0	324,5	0,980	0,903	$\frac{1}{225}$
7—5	200,0	36,0	223,5	1,005	0,937	$\frac{1}{24}$
7—5	100,0	19,0	112,0	1,017	0,930	$\frac{1}{29}$
5—7	992,5	—88,0	789,7	0,989	0,884	$\frac{1}{60}$
5—7	894,0	—80,0	711,0	0,948	0,885	$\frac{1}{64}$
5—7	795,2	—72,0	633,4	0,988	0,887	$\frac{1}{75}$
5—7	696,3	—64,0	554,8	0,987	0,889	$\frac{1}{90}$
5—7	597,3	—55,0	476,4	0,988	0,890	$\frac{1}{100}$
5—7	498,1	—46,0	398,5	0,991	0,888	$\frac{1}{82}$
5—7	398,8	—37,0	318,7	0,990	0,892	$\frac{1}{128}$
5—7	299,3	—29,0	238,4	0,829	0,893	$\frac{1}{150}$
5—7	199,7	—20,0	160,2	0,987	0,902	$\frac{1}{300}$
5—7	100,0	—11,0	80,0	0,974	0,910	82

La première colonne indique le numéro de la bille choquante puis le numéro de la bille choquée.

La cinquième colonne montre avec quelle approximation se vérifie la formule rigoureuse (21) et par suite elle fait connaître le degré de confiance que méritent les résultats obtenus. Dans la seconde moitié du tableau, ν' est négatif et la somme des quantités de mouvement considérées en valeurs absolues est plus grande après le choc qu'avant; cela suffit pour faire voir que, dans le premier principe de la théorie mécanique de la chaleur, on ne doit point envisager les quantités de mouvement qui ont été autrefois l'objet de longues discussions.

La sixième colonne contient les valeurs de η; elles sont à peu près constantes, comme on le voit en lisant les écarts relatifs obtenus dans la comparaison avec la moyenne 0,899.

Des expériences semblables ont été faites avec les billes nos 5 et 7; voici les nombres trouvés.

NUMÉROS des billes.	ν	ν'	V′	$\frac{\nu'}{\nu}+\frac{MV'}{m\nu}=1$	$\eta=\frac{V'-\nu'}{\nu}$	DIFFÉRENCE relative avec la moyenne.
7—3	994,0	502,5	1367,0	1,000	0,870	$\frac{1}{49}$
7—3	895,0	452,0	1230,0	0,999	0,869	$\frac{1}{47}$
7—3	796,0	402,0	1091,5	0,998	0,866	$\frac{1}{40}$
7—3	697,0	351,0	957,5	1,000	0,870	$\frac{1}{49}$
7—3	598,0	300,5	821,7	0,997	0,872	$\frac{1}{55}$
7—3	498,5	250,4	687,4	0,998	0,877	$\frac{1}{81}$
7—3	399,0	199,2	553,5	0,998	0,888	0
7—3	299,5	149,1	424,1	1,007	0,918	$\frac{1}{30}$
7—3	199,2	99,0	285,0	1,011	0,934	$\frac{1}{19}$
7—3	100,0	49,0	145,2	1,012	0,962	$\frac{1}{12}$
3—7	988,4	—371,4	488,5	0,999	0,870	$\frac{1}{49}$
3—7	890,5	—334,3	436,0	0,987	0,865	$\frac{1}{39}$
3—7	792,5	—297,0	383,9	0,973	0,859	$\frac{1}{31}$
3—7	694,3	—266,8	338,7	0,973	0,873	$\frac{1}{59}$
3—7	595,8	—227,6	291,5	0,979	0,871	$\frac{1}{52}$
3—7	497,1	—195,4	244,4	0,974	0,885	$\frac{1}{295}$
3—7	398,1	—159,3	198,2	0,985	0,898	$\frac{1}{89}$
3—7	299,0	—121,2	149,1	0,982	0,904	$\frac{1}{55}$
3—7	199,5	— 80,1	99,0	0,979	0,898	$\frac{1}{89}$
3—7	99,9	— 43,0	48,0	0,906	0,911	$\frac{1}{38}$

La moyenne des valeurs de n contenues dans la neuvième colonne est 0,888; les écarts sont considérables.

Nous avons exécuté ensuite quarante expériences en associant deux à deux les cinq dernières billes; les résultats sont indiqués dans le tableau suivant qui n'exige point de nouvelles explications.

NUMÉROS des billes.	v	v'	V′	$\frac{v'}{v}+\frac{MV'}{mv}=1$	$\eta=\frac{V'-v'}{v}$	DIFFÉRENCE relative avec la moyenne.
7—5	994,0	192,0	1076,0	0,992	0,881	$\frac{1}{220}$
7—5	498,5	92,0	552,0	1,002	0,923	$\frac{1}{24}$
5—7	992,5	— 88,0	789,7	0,989	0,882	$\frac{1}{440}$
5—7	498,0	— 44,0	398,5	0,996	0,888	$\frac{1}{220}$
7—3	994,0	502,5	1373,0	1,002	0,876	$\frac{1}{100}$
7—3	498,5	243,3	695,5	0,990	0,907	$\frac{1}{38}$
3—7	988,5	—371,4	488,5	0,999	0,870	$\frac{1}{63}$
3—7	497,0	—198,5	249,4	0,996	0,901	$\frac{1}{52}$
7—2	994,0	637,5	1500,5	0,996	0,868	$\frac{1}{55}$
7—2	498,5	319,5	761,8	1,000	0,887	$\frac{1}{295}$
2—7	984,5	—490,5	345,7	0,998	0,849	$\frac{1}{25}$
2—7	496,0	—261,0	177,2	0,996	0,883	0
7—1	895,0	671,5	1467,0	1,000	0,889	$\frac{1}{177}$
7—1	498,5	375,5	823,0	0,989	0,898	$\frac{1}{63}$
1—7	979,0	—606,2	235,3	0,992	0,860	$\frac{1}{36}$
1—7	495,0	—325,3	120,0	0,968	0,900	$\frac{1}{55}$
5—3	992,5	377,0	1262,8	1,000	0,892	$\frac{1}{100}$
5—3	498,0	183,0	638,6	0,992	0,915	$\frac{1}{290}$
3—5	988,5	—260,7	606,7	0,997	0,877	$\frac{1}{147}$
3—5	497,0	—141,2	312,7	1,008	0,913	$\frac{1}{29}$
5—2	992,5	539,5	1412,7	0,996	0,880	$\frac{1}{220}$
5—2	498,0	268,0	718,9	0,997	0,905	$\frac{1}{40}$
2—5	984,5	—407,6	444,5	1,006	0,865	$\frac{1}{50}$
2—5	496,0	—218,8	225,4	0,988	0,896	$\frac{1}{70}$
5—1	894,0	608,7	1400,2	0,997	0,888	$\frac{1}{220}$
5—1	498,0	335,8	786,7	0,994	0,905	$\frac{1}{40}$
1—5	979,0	—541,4	308,7	1,008	0,868	$\frac{1}{55}$
1—5	495,0	—287,8	157,2	0,990	0,899	$\frac{1}{60}$
3—2	988,5	253,2	1105,4	0,986	0,862	$\frac{1}{40}$
3—2	497,0	122,6	568,9	0,994	0,898	$\frac{1}{63}$
2—3	984,5	—125,2	719,0	0,991	0,857	$\frac{1}{34}$
2—3	496,0	— 75,0	370,5	0,993	0,898	$\frac{1}{63}$
3—1	988,5	442,8	1293,6	0,991	0,861	$\frac{1}{38}$
3—1	497,0	218,0	659,5	0,989	0,888	$\frac{1}{178}$
1—3	979,0	—302,6	532,0	1,001	0,852	$\frac{1}{27}$
1—3	495,0	—165,0	273,7	0,999	0,886	$\frac{1}{440}$
2—1	984,5	268,6	1118,8	0,995	0,864	$\frac{1}{44}$
2—1	496,0	130,7	573,3	0,998	0,892	$\frac{1}{110}$
1—2	979,0	—134,0	699,6	0,988	0,851	$\frac{1}{27}$
1—2	495,0	— 77,6	362,0	0,994	0,888	$\frac{1}{180}$

Pour compléter les vérifications relatives au choc direct, j'ai construit un dernier tableau contenant pour nos quarante expériences, les résultats fournis par les calculs indiqués dans les formules trouvées pour ce cas.

NUMÉROS des billes.	$\frac{v'}{v}$.	$\frac{1-\frac{M}{m}\eta}{1+\frac{M}{m}}=\frac{v'}{v}$.	$\frac{V'}{v}$.	$\frac{1+\eta}{1+\frac{M}{m}}=\frac{V'}{v}$.	$\frac{v'}{v}+\frac{v'_1}{v_1}=1$.	$\frac{MV'}{mv'_1}=1$.	$1+\eta=\frac{V'}{v}+\frac{v'_1}{v_1}$. $1-\eta=\frac{v'}{v}+\frac{V'_1}{v_1}$.	$(1+\eta)+(1-\eta)=2$.
7—5	0,1932	0,2001	1,0825	1,0839	0,9889	1,0059	1,8782	1,9847
7—5	0,1845	0,2001	1,1073	1,0839	0,9802	1,0226	1,9075	2,0037
5—7	—0,0867	—0,0836	0,7957	0,8001	0,9958	0,9941	0,1065	1,9847
5—7	—0,0883	—0,0836	0,8002	0,8001	1,0190	0,9779	0,0962	2,0037
7—3	0,5055	0,5019	1,3813	1,3858	0,9997	1,0105	1,8755	2,0053
7—3	0,4881	0,5019	1,3952	1,3858	0,9899	1,0049	1,8970	1,9857
3—7	—0,3757	—0,3854	0,4942	0,4982	1,0056	0,9896	0,1298	2,0053
3—7	—0,3994	—0,3854	0,5018	0,4982	0,9958	0,9974	0,0887	1,9857
7—2	0,6413	0,6419	1,5096	1,5258	0,9924	1,0189	1,8607	2,0038
7—2	0,6409	0,6419	1,5282	1,5258	0,9982	1,0092	1,8855	2,0002
2—7	—0,4982	—0,5254	0,3511	0,3582	1,0114	0,9814	0,1431	2,0038
2—7	—0,5262	—0,5254	0,3573	0,3582	1,0020	0,9909	0,1147	2,0002
7—1	0,7503	0,7555	1,6391	1,6395	0,9906	0,9300	1,8794	2,0105
7—1	0,7532	0,7555	1,6509	1,6395	0,9957	1,0230	1,8933	1,9893
1—7	—0,6192	—0,6390	0,2403	0,2445	1,0199	1,0753	0,1311	2,0105
1—7	—0,6572	—0,6390	0,2424	0,2445	0,9937	0,9775	0,0960	1,9893
5—3	0,3798	0,3831	1,2723	1,2670	0,9936	1,0137	1,8861	2,0022
5—3	0,3675	0,3831	1,2823	1,2670	0,9966	0,9946	1,9115	1,9949
3—5	—0,2637	—0,2667	0,6137	0,6170	1,0086	0,9865	0,1161	2,0022
3—5	—0,2841	—0,2667	0,6292	0,6170	0,9982	1,0055	0,0834	1,9949

NUMÉROS des billes.	$\frac{v'}{v}$.	$\frac{1-\frac{M}{m}\eta}{1+\frac{M}{m}}=\frac{v'}{v}$.	$\frac{V'}{v}$.	$\frac{1+\eta}{1+\frac{M}{m}}=\frac{V'}{v}$.	$\frac{v'}{v}+\frac{v'_1}{v_1}=1$.	$\frac{MV'}{mv'_1}=1$.	$1+\eta=\frac{V'}{v}+\frac{v'_1}{v_1}$. $1-\eta=\frac{v'}{v}+\frac{V'_1}{v_1}$.	$(1+\eta)+(1-\eta)=2$.
5—2	0,5436	0,5456	1,4234	1,4294	0,9951	1,0106	1,8749	2,0045
5—2	0,5381	0,5456	1,4436	1,4294	0,9926	1,0142	1,8980	1,9950
2—5	—0,4140	—0,4291	0,4515	0,4545	1,0094	0,9895	0,1296	2,0045
2—5	—0,4411	—0,4291	0,4544	0,4545	1,0025	0,9860	0,0970	1,9950
5—1	0,6809	0,6834	1,5685	1,5673	0,9962	0,9165	1,8838	2,0116
5—1	0,6743	0,6834	1,5797	1,5673	0,9919	1,0112	1,8973	1,9902
1—5	—0,5530	—0,5669	0,3153	0,3167	1,0155	1,0911	0,1278	2,0116
1—5	—0,5814	—0,5669	0,3176	0,3167	0,9983	0,9889	0,0929	1,9902
3—2	0,2561	0,2560	1,1183	1,1398	0,9865	1,0038	1,8486	1,9776
3—2	0,2467	0,2560	1,1447	1,1398	0,9937	1,0026	1,8917	1,9872
2—3	—0,1272	—0,1388	0,7303	0,7442	0,9911	0,9962	0,1290	1,9776
2—3	—0,1512	—0,1388	0,7470	0,7442	0,9935	0,9974	0,0955	1,9872
3—1	0,4479	0,4477	1,3086	1,3315	0,9908	1,0089	1,8515	1,9907
3—1	0,4386	0,4477	1,3269	1,3315	0,9915	0,9997	1,8798	1,9851
1—3	—0,3088	—0,3312	0,5428	0,5525	0,9998	0,9912	0,1392	1,9907
1—3	—0,3333	—0,3312	0,5529	0,5525	0,9936	1,0003	0,1053	1,9851
2—1	0,2728	0,2682	1,1364	1,1520	0,9874	1,0162	1,8510	1,9870
2—1	0,2635	0,2682	1,1558	1,1520	0,9948	1,0063	1,8871	1,9939
1—2	—0,1369	—0,1517	0,7146	0,7320	0,9995	0,9841	0,1360	1,9870
1—2	—0,1568	—0,1517	0,7313	0,7320	0,9990	0,9939	0,1068	1,9939

La troisième et la cinquième colonne contiennent les valeurs de $\frac{v'}{v}$ et de $\frac{V'}{v}$ calculées au moyen des équations (42) et (43); elles sont mises en regard des valeurs expérimentales pour rendre la comparaison facile.

La sixième colonne sert à vérifier les équations (22) et (23) divisées par v. Après cette préparation, on constate leur exactitude en remarquant que les nombres sont tous très-voisins de l'unité. Comme ces formules sont rigoureuses, cela montre le degré de confiance que méritent nos observations.

La septième colonne joue le même rôle par rapport à l'équation (24).

La huitième colonne sert à vérifier deux formules. La première

(44) $$1 + \eta = \frac{V'}{v} + \frac{v'_1}{v_1}$$

s'obtient en ajoutant ensemble l'équation (22) divisée par v et l'équation (41); la seconde

(45) $$(1 - \eta) = \frac{v'}{v} + \frac{V'_1}{v}$$

s'obtient de la même manière au moyen de l'équation (23) divisée par v et de l'équation (41), dont on change d'abord tous les signes.

Enfin, comme dernière vérification, la neuvième colonne contient la somme qui doit égaler deux des valeurs de $1 + \eta$ et de $1 - \eta$ inscrites dans la colonne précédente, par exemple dans la première et la troisième ligne.

Choc oblique. — Les équations (9), (10), page 13, applicables au choc oblique de deux billes, peuvent être mises sous les formes

(46) $$\frac{v' \cos\alpha'}{v \cos\alpha} + \frac{\frac{M}{m} V' \cos A'}{v \cos\alpha} = 1,$$

(47) $$\frac{v' \sin\alpha'}{v \sin\alpha} + \frac{\frac{M}{m} V' \sin A'}{v \sin\alpha} = 1;$$

puisque, dans les expériences, on a toujours pris $V = 0$. L'équation (11) qui contient les vitesses angulaires est aussi applicable; mais ces quantités sont difficiles à mesurer directement. Nous les avons déterminées en comptant les nombres n' et N' des tours faits par la bille choquante et la bille choquée pendant l'intervalle qui sépare le choc d'un second choc qui a lieu lorsque les deux fils de suspension redeviennent verticaux. Cet intervalle a pour valeur $\pi\sqrt{\frac{l}{g}}$, et il est évident que le nombre de tours est le quotient de cette quantité par la durée $\frac{2\pi}{\omega'}$ ou $\frac{2\pi}{\Omega'}$ d'un tour; de sorte qu'on a

$$(48) \qquad \omega' = 2n'\sqrt{\frac{g}{l}}, \qquad \Omega' = 2N'\sqrt{\frac{g}{l}}.$$

Pour rendre la formule (11) d'un usage commode, il faut y introduire ces valeurs, ainsi que les valeurs analogues ω, Ω des rotations préalables, ce qui donne

$$(49) \qquad mr(n' - n) = MR(N' - N).$$

Il est facile d'obtenir une autre équation distincte en appliquant un théorème de mécanique très-connu et relatif aux corps solides. Soient à un moment donné pendant le choc, ω la vitesse angulaire, w la composante tangentielle de la vitesse et mg' la composante tangentielle de la réaction élastique. Cette force produit simultanément deux effets :

1° Elle occasionne dans la vitesse de translation de la bille choquante, pendant le temps infiniment petit dt, une diminution

$$g'\,dt,$$

qui est la même que si la force était appliquée au centre de gravité et la matière de la bille entièrement transportée en ce point;

2° Elle modifie la vitesse de rotation comme si le centre de gravité était fixe. Dans cette hypothèse on aurait pour

travail de mg' le produit $mg'r\omega\,dt$ et pour variation de force vive $\frac{2}{5}mr^2\omega\,d\omega$, ce qui donne, en égalant ces deux quantités et simplifiant,

$$r\,d\omega = 2,5\,g'\,dt.$$

Ainsi, *la variation de vitesse à l'équateur vaut deux fois et demie la variation de la vitesse de translation.*

Ce théorème s'applique à chaque instant et, par suite, il est vrai pour la durée totale du choc. Son expression algébrique donne pour la bille choquante la formule

$$(50)\qquad r(\omega' - \omega) = 2,5\,(v\sin\alpha - v'\sin\alpha'),$$

ou bien (48)

$$(51)\qquad 2r(n' - n) = 2,5\sqrt{\frac{l}{g}}\,(v\sin\alpha - v'\sin\alpha').$$

Pour la bille choquée, on trouve

$$(52)\qquad 2\mathrm{R}(\mathrm{N}' - \mathrm{N}) = 2,5\sqrt{\frac{l}{g}}\,\mathrm{V}'\sin\mathrm{A}'.$$

Si l'on multiplie ces deux équations par m et M, l'équation (47) montre que les seconds membres deviennent égaux; les premiers membres ne peuvent donc plus différer, et l'équation (49) se trouve démontrée d'une autre manière. Les équations (47), (49), (51), (52) ne sont donc pas complétement distinctes; l'une d'elles rentre dans les trois autres. On a donc en tout quatre équations auxquelles il faut joindre l'équation (41) appliquée ici au mouvement normal; elle devient

$$(53)\qquad \eta = \frac{\mathrm{V}'\cos\mathrm{A}' - v'\cos\alpha'}{v\cos\alpha}.$$

Les équations (46) et (53) donnent

$$(54)\qquad \frac{v'\cos\alpha'}{v\cos\alpha} = \frac{m - \eta\mathrm{M}}{m + \mathrm{M}} = 1 - \frac{1 + \eta}{1 + \frac{m}{\mathrm{M}}},$$

$$(55)\qquad \frac{\mathrm{V}\cos\mathrm{A}'}{v\cos\alpha} = \frac{m(1 + \eta)}{m + \mathrm{M}} = \frac{1 + \eta}{1 + \frac{\mathrm{M}}{m}}.$$

La première de ces relations montre que si $\frac{m}{M} = \eta$, on a $v' \cos \alpha' = 0$: après le choc, la vitesse de la bille choquante est nulle dans le mouvement normal, et cette bille ne se meut plus que tangentiellement. Ce fait est facile à produire avec nos billes nos 5 et 6.

Dans la question qui nous occupe, on peut considérer comme données les quantités m, M, V, α, n, N et comme inconnues les quantités v', α', V′, A′, n', N′ ; il manque une équation pour que la solution soit complète.

Mouvement normal. — Puisque les vitesses angulaires ou, ce qui équivaut, les nombres de tours, dépendent du mouvement tangentiel seulement (p. 13), les équations (46) et (53) font connaître tout ce qui est relatif au mouvement normal.

Mouvement tangentiel. — C'est donc pour le mouvement tangentiel qu'il manque une équation. Elle doit contenir, comme la formule (53), une ou plusieurs quantités dépendant de la nature des billes; mais l'état de la surface, le degré de poli par exemple, influe sur les résultats qu'elle est destinée à fournir. Pendant le choc, la valeur de mg' varie à chaque instant; elle est liée avec la vitesse de glissement : elle serait nulle si la vitesse de glissement égalait sans cesse $v \sin \alpha$. Or un poli plus parfait favorise le glissement, et une plus grande force vive normale lui est contraire; ces circonstances influent donc sur la valeur de mg' et par suite sur le mouvement tangentiel, si ce n'est quand on considère exclusivement les valeurs de α assez faibles pour que la force vive normale produise une déformation capable d'empêcher tout glissement. Bornons-nous à ce dernier cas, et considérons, comme dans le mouvement normal, le rapport η'^2 de la force vive régénérée à la force vive transformée en chaleur au moment de la compression maximum. F_a et F_p désignant les forces vives avant et après le choc et F_m la force vive au moment de la compres-

sion maximum, on a par définition

$$(56) \qquad \eta'^2 = \frac{F_p - F_m}{F_a - F_m}.$$

La valeur de F_a est très-simple

$$(57) \qquad F_a = \frac{1}{2} m v^2 \sin^2 \alpha;$$

celle de F_p est

$$F_p = \frac{1}{2} m v'^2 \sin^2 \alpha' + \frac{1}{2} MV'^2 \sin^2 A' + \frac{1}{5} m r^2 \omega'^2 + \frac{1}{5} MR^2 \Omega'^2,$$

ou bien, en mettant les valeurs (50) des vitesses de rotation,

$$(58) \left\{ \begin{aligned} \frac{F_p}{0{,}5\, m v^2 \sin^2 \alpha} = 3{,}5 \left(\frac{v' \sin \alpha'}{v \sin \alpha}\right)^2 - 5 \frac{v' \sin \alpha'}{v \sin \alpha} \\ + 2{,}5 + 3{,}5 \frac{M}{m} \frac{V' \sin A'}{v \sin \alpha}. \end{aligned} \right.$$

Posons pour abréger

$$(59) \qquad \frac{v' \sin \alpha'}{v \sin \alpha} = K,$$

$$(60) \qquad \frac{V' \sin A'}{v \sin \alpha} = K'.$$

L'équation (47) devient

$$(61) \qquad K + \frac{M}{m} K' = 1$$

et (58) devient

$$(62) \qquad \frac{F_p}{0{,}5\, m v^2 \sin^2 \alpha} = 3{,}5 K^2 - 5 K + 2{,}5 + 3{,}5 \frac{M}{m} K'^2.$$

D'ailleurs si, au moment de la compression tangentielle maximum, on appelle y_1 et Y_1 les vitesses de translation tangentielle et ω_1, Ω_1, les vitesses angulaires de rotation, on a évidemment

$$(63) \qquad F_m = \frac{1}{2} m y_1^2 + \frac{1}{2} MY_1^2 + \frac{1}{5} m r^2 \omega_1^2 + \frac{1}{5} MR^2 \Omega_1^2.$$

En ce moment les points des deux billes qui se touchent ont la même vitesse tangentielle, et il en résulte

(64) $$y_1 - Y_1 = r\omega_1 + R\Omega_1,$$

et il y a lieu d'appliquer les équations (47) et (50), ce qui donne

(65) $$my_1 + MY_1 = mv\sin\alpha,$$

(66) $$r\omega_1 = 2,5\,(v\sin\alpha - y_1),$$

(67) $$R\Omega_1 = 2,5\,Y_1.$$

Les formules (65), (66) et (67) combinées ensemble conduisent à

$$mr\omega_1 = MR\Omega_1,$$

et l'on voit que *les quantités de mouvement de rotation des deux billes sont égales;* leur somme serait nulle avant, pendant et après le choc si l'on donnait aux rotations des signes choisis d'après le sens dans lequel elles produisent le mouvement des points de choc. En éliminant les inconnues y_1, Y_1, ω_1, Ω_1 qui ne sont pas observables, on obtient la valeur utile de F_m

(68) $$\frac{F_m}{0,5\,mv^2\sin^2\alpha} = 1 - \frac{2}{7\left(1 + \frac{m}{M}\right)};$$

et il suffit de la porter dans (56) en même temps que celle de F_a et F_p pour arriver à la relation

$$3,5\,K^2 + 3,5\frac{M}{m}K'^2 - 5K + 2,5 = 1 - \frac{2(1-\eta'^2)}{7\left(1 + \frac{m}{M}\right)},$$

qui, combinée avec (61), donne enfin

(69) $$\frac{v'\sin\alpha'}{v\sin\alpha} = K = 1 - \frac{2}{7}\,\frac{1+\eta'}{1 + \frac{m}{M}},$$

(70) $$\frac{V'\sin A'}{v\sin\alpha} = K' = \frac{2}{7}\,\frac{1+\eta'}{1 + \frac{M}{m}}.$$

Ces expressions ne diffèrent que par le facteur $\frac{2}{7}$ des expressions (58) et (59) relatives au mouvement normal et aussi parce que η' diffère de η. Si η' peut, ainsi que η, être supposé constant dans une première approximation, on en conclut que *le rapport des vitesses tangentielles après le choc à la vitesse tangentielle de la bille choquante avant le choc est constant pourvu qu'on ne change point la rapport des masses.*

Les équations (50) montrent ensuite que *les vitesses de rotation ne changent point si l'on change v et α de manière à laisser la même valeur au produit $v \sin \alpha$.*

Pour vérifier ces lois qui supposent η' constant, nous avons suspendu les billes n°s 3 et 7 comme il a été dit précédemment; puis, parallèlement au plan du mouvement normal dont l'intersection avec notre cercle horizontal est tracée avec soin, nous avons disposé trois plans verticaux. Le premier permettait, en mettant en contact avec lui la bille n° 3, d'employer toujours la même vitesse initiale tangentielle 442 en faisant varier la vitesse normale. Les deux autres ont été placés par tâtonnement de manière à être touchés, ou plutôt approchés de très-près par les billes après le choc. On a trouvé invariablement $v' \sin \alpha' = 340$ et $V' \sin A' = 37$, tant que la vitesse normale a été assez grande pour empêcher le glissement. Ces trois nombres sont les restes obtenus après la soustraction des rayons des billes; ils donnent au moyen des équations (69), (70), (51), (52)

$$1 + \eta' = 1,10,$$
$$1 + \eta' = 1,11,$$
$$n' = 6,0,$$
$$N' = 1,6.$$

Ainsi, η' se montre comme η sensiblement constant; mais sa valeur est beaucoup moindre : la force vive régénérée n'est que la centième partie environ de la force vive con-

vertie en chaleur dans le choc tangentiel. Nous n'avons pas varié nos expériences assez pour être autorisé à dire que η', de même que η, demeure encore constant lorsqu'on change le rapport des masses.

L'observation directe a donné $n' = 6\frac{2}{3}$ avec des variations de $\frac{1}{3}$ en plus et en moins; on a trouvé en outre $N' = 2$ avec des variations de $\frac{1}{3}$ en plus et en moins. L'accord avec la théorie est satisfaisant.

Quatrième série d'expériences.

Choc oblique d'une bille d'ivoire contre une plaque de marbre. — Lorsqu'on fait $M = \infty$ pour passer au cas où l'une des billes est remplacée par la plaque de marbre, les cinq équations précédentes montrent qu'on a

$$V' = 0 \quad \text{et} \quad N' = 0;$$

il ne reste en outre que deux formules utiles qui deviénnent

$$\eta = -\frac{v' \cos \alpha'}{v \cos \alpha} \tag{71}$$

et

$$2r(n' - n) = 2,5\sqrt{\frac{l}{g}}(v \sin \alpha - v' \sin \alpha'). \tag{72}$$

Les données sont m, v, α, n, et les inconnues v', α', n'. Il manque une équation, comme nous l'avons déjà dit plus haut; elle est relative au mouvement tangentiel. Pendant le choc, l'action continue de la force variable mg' peut diminuer la vitesse initiale $v \sin \alpha$ du point de contact, ou l'anéantir, ou même la remplacer par une vitesse de sens contraire. Le cas intermédiaire est le seul que nous puissions dès maintenant caractériser par une dernière équation; on a évidemment alors

$$r\omega' = v' \sin \alpha' \quad \text{ou} \quad 2rn' = \sqrt{\frac{l}{g}}\, v' \sin \alpha'. \tag{73}$$

Pour effectuer les vérifications expérimentales, nous avons employé l'appareil représenté précédemment (*fig.* 6). On amenait le rayon OD en OD_1, position dans laquelle il faisait avec la normale ON un angle α mesuré sur le cercle horizontal et choisi à volonté; on procédait d'ailleurs comme dans les expériences de la seconde série. Après le choc, le fil de suspension de la bille suivait le rayon OD'_1 placé par tâtonnement dans une direction convenable; on lisait la valeur de α' et l'on observait celle de β' qu'on notait aussi. On recommençait ensuite dans le but exclusif de déterminer n'; n a d'abord été pris nul. Voici le tableau des résultats obtenus; les vitesses sont encore représentées par les nombres de millimètres contenus dans β et β', ce qui est légitime pour la formule homogène (71) et exige, pour la relation (72), qu'on supprime le facteur $\sqrt{\frac{l}{g}}$.

Nos des billes.	v	α	α'	v'	n'	n' calculé.	$\eta=\frac{v'\cos\alpha'}{v\cos\alpha}$.	DIFFÉR. avec la moyenne.
5	497,1	15°	11°30′	403,9	$2\frac{1}{2}$	2,3	0,824	0,021
	"	30	24.00	396,8	$3\frac{1}{2}$	4,1	0,842	0,003
	"	45	42.00	401,9	$3\frac{3}{4}$	3,9	0,850	0,005
	"	60	59.00	418,0	$2\frac{1}{2}$	3,4	0,866	0,021
	"	75	75.00	454,4	$1\frac{1}{2}$	1,9	0,914	0,069
	988,4	15	12.00	774,4	$4\frac{1}{2}$	5,1	0,796	0,049
	"	30	25.00	761,6	6	8,1	0,806	0,039
	"	45	45.00	807,4	7	6,0	0,817	0,028
	"	60	61.00	860,4	$4\frac{1}{2}$	4,9	0,844	0,001
	"	75	75.45	924,7	$2\frac{3}{4}$	2,7	0,890	0,045
6	540,3	20	15.00	451,5	$3\frac{1}{3}$	3,1	0,859	0,019
	"	25	19.30	445,5	$3\frac{1}{2}$	3,6	0,858	0,020
	"	30	23.45	437,4	$4\frac{1}{2}$	4,3	0,856	0,022
	"	35	29.6	439,4	$4\frac{3}{4}$	4,4	0,867	0,011
	"	40	35.30	437,4	$4\frac{1}{4}$	4,2	0,860	0,018
	"	45	41.30	445,5	4	3,9	0,873	0,005
	"	50	49.00	456,6	4	3,2	0,863	0,015
	"	60	60.00	464,6	3	3,0	0,860	0,018
	"	70	70.00	502,9	1,3	1,6	0,931	0,053
	"	80	80.00	525,0	$\frac{3}{4}$	0,7	0,972	0,094
	992,5	25	19.30	797,7	7	6,9	0,836	0,042
	"	30	23.45	784,6	7	8,1	0,836	0,042
	"	40	34.30	801,8	$6\frac{1}{3}$	8,3	0,869	0,009
	"	50	49.30	834,2	5	5,7	0,849	0,029
	"	60	60.00	873,7	$3\frac{1}{2}$	4,6	0,880	0,002
	"	70	70,30	914,2	3	3,2	0,899	0,011
	"	80	80.00	952,7	$1\frac{1}{2}$	1,8	0,960	0,082
7	498,5	15	13.00	380,9	$1\frac{1}{2}$	1,8	0,771	0,027
	"	20	17.00	385,9	$2\frac{1}{4}$	2,4	0,786	0,012
	"	30	25.00	390,9	$3\frac{1}{4}$	3,5	0,821	0,023
	"	40	37.15	395,9	3	3,4	0,825	0,027
	"	50	50.00	409,0	$2\frac{1}{2}$	2,9	0,820	0,022
	"	60	61.00	432,1	$1\frac{1}{2}$	2,3	0,840	0,042
	994,0	15	13.00	743,3	4	3,8	0,754	0,044
	"	20	17.30	745,3	$3\frac{1}{2}$	4,8	0,761	0,037
	"	30	27.30	757,4	$5\frac{1}{2}$	6,2	0,780	0,018
	"	40	39.00	783,6	5	5,9	0,794	0,004
	"	50	51.00	822,0	$3\frac{3}{4}$	5,1	0,810	0,012
	"	60	62.00	860,4	$2\frac{1}{2}$	4,2	0,813	0,015

Il suffit de comparer les nombres mis en regard dans la troisième et dans la quatrième colonne pour constater l'inexactitude de la loi généralement admise et consistant en ce que *l'angle de réflexion égale l'angle d'incidence;* les différences sont beaucoup plus considérables que les erreurs expérimentales possibles.

Dans la septième colonne de ce tableau sont contenues les valeurs de n' calculées au moyen de la formule (72); elles s'écartent généralement peu des valeurs observées, quoiqu'on les obtienne chacune en formant la différence de deux nombres beaucoup plus grands, ce qui diminue considérablement l'approximation sur laquelle on peut compter.

La huitième colonne renferme les valeurs de η calculées à l'aide de l'équation (71); les moyennes sont 0,845; 0,878; 0,798 pour les billes n°s 5, 6, 7. Pour cette dernière bille, le choc direct a donné, avec le cathétomètre: 0,815; la différence relative est $\frac{1}{47}$. Les diverses billes ne sont pas entièrement comparables entre elles, parce qu'elles n'ont pas été faites avec des ivoires identiques.

Les vérifications fournies par ces expériences sont satisfaisantes comme première approximation.

Pour la bille n° 6, lorsqu'on prend $\nu = 540{,}3$, la formule (73) s'applique au cas où α possède une certaine valeur comprise entre 35 et 40 degrés. Au-dessus, il y a glissement du point de contact; au-dessous, au contraire, il y a recul.

Cinquième série d'expériences.

Choc avec rotation préalable. — Afin de soumettre aussi à des vérifications la formule (72), sans y supposer $n = 0$, nous avons observé pour la bille n° 5 deux chocs successifs. Le premier conduit à des vérifications analogues à celles que donne la quatrième série; mais la rotation qu'il produit constitue, par rapport au second choc, une rotation préa-

lable. Chaque expérience a été répétée assez de fois pour qu'on puisse déterminer tous les nombres utiles et s'assurer de leur constance. Voici un tableau des résultats obtenus dans quatre expériences; pour chacune d'elles, une ligne est consacrée au premier choc, et la suivante au second.

α	v	n	α'	v'	n'	n' calculé.	$n'-n$.	$(n'-n)$ calculé.
45	988,4	0	43	784,0	7	7,75	"	"
43	770,0	7	41	634,6	$1\frac{1}{2}$	"	$5\frac{1}{2}$	5,1
30	988,4	0	24	755,5	$7\frac{1}{2}$	8,8	"	"
24	742,5	$7\frac{1}{2}$	16	596,0	1	"	$6\frac{1}{2}$	6,5
15	988,4	0	$11\frac{1}{2}$	775,9	5	4,76	"	"
$11\frac{1}{2}$	762,1	5	$\frac{1}{2}$	614,3	$-2\frac{1}{2}$	"	$7\frac{1}{2}$	6,9
45	988,4	0	$44\frac{1}{5}$	794,0	7	6,86	"	"
$44\frac{1}{5}$	780,0	7	$41\frac{1}{2}$	638,6	$1\frac{1}{2}$	"	$5\frac{1}{2}$	5,7

Si l'on compare les nombres obtenus dans le premier choc avec ceux qui sont renfermés dans le tableau précédent, on s'aperçoit que l'accord n'est point toujours aussi approché qu'on pourrait le souhaiter; cette remarque s'applique même à la première et à la dernière expérience de la série actuelle comparées ensemble. Cela tient sans doute en partie aux erreurs d'expériences; mais nous soupçonnons que la température et l'humidité y sont pour une part beaucoup plus grande, parce que ces circonstances modifient l'élasticité. Les variations de vitesse angulaire calculées au moyen de la formule (72) s'accordent assez bien d'ailleurs avec celles qui ont été observées.

Sixième série d'expériences.

Choc oblique de deux billes sans rotations préalables. — Les expériences relatives au choc oblique de deux billes

sans rotations préalables ont trop de ressemblance avec celles qui précèdent pour qu'il soit utile de les décrire en détail. Trois rayons auraient été nécessaires, et nous n'en avions fait établir que deux; mais nous y avons facilement suppléé par un support mobile portant une pointe que l'on pouvait hausser ou baisser. Après quelques tâtonnements, on réussissait à placer cette pointe à la limite de l'un des arcs décrits après le choc, de telle sorte qu'elle se trouvait sensiblement en contact avec le fil au moment du plus grand écart; ensuite on mesurait à loisir les valeurs de α' et v', ou celles de A' et V'. Voici le tableau des résultats que nous avons obtenus :

Nos des expériences.	Nos des billes.	α	$-v$	α'	v'	n'	A'—180	V'	N'
1	5—7	45°	988,4	294°	692,5	4 ½	6°	335,7	1 ½
2	7—5	45	994,0	242	750,3	1 ½	6	988,1	4 ¾
3	5—7	45	497,1	294	323,2	3 ½	7 ½	180,2	1
4	7—5	45	498,5	242	375,8	1	7 ½	499,9	3 ½
5	5—7	30	988,4	307 ½	513,0	6	6 ½	423,1	2
6	7—5	30	994,0	134	622,3	2	6 ½	1172,6	6
7	5—7	30	497,1	308 ¾	255,8	4	6 ½	215,3	1
8	7—5	30	498,5	134	303,6	1	6 ½	613,3	4

Les corrections pour la résistance de l'air et des fils ont été effectuées. Dans ce tableau, une expérience de rang impair a pour réciproque l'expérience de rang pair qui la suit. Toutefois, les vitesses initiales sont légèrement différentes, à cause de l'inégalité des corrections, et la réciprocité est seulement très-approchée; nous négligerons cette circonstance. Chaque expérience a été répétée plusieurs fois, et nous nous sommes efforcés de n'admettre que les nombres les plus probables; mais nous devons dire que, dans certains cas, les balancements des fils au moment du choc ont bien pu altérer quelques résultats. Cependant les valeurs de

$A' - 180$ dans deux expériences réciproques sont toujours égales conformément à la théorie (15), ainsi que les nombres de tours effectués après le choc (p. 38), sauf dans une expérience. Ces vérifications paraîtraient moins satisfaisantes si nous ne nous étions pas bornés à inscrire les demi-degrés et les demi-tours seulement. Les autres vérifications sont indiquées dans le tableau qui suit :

Nos des expériences	$\frac{v'\cos\alpha'}{v\cos\alpha} + \frac{\frac{M}{m}V'\cos A'}{v\cos\alpha}$.	$\frac{v'\sin\alpha'}{v\sin\alpha} + \frac{\frac{M}{m}V'\sin A'}{v\sin\alpha}$.	n'	n' calculé	N'	N' calculé	η	DIFFÉRENCES relatives avec la moyenne	$\frac{MV'}{mv'_1}$.
1	0,930	1,045	$4\frac{1}{2}$	3,1	$1\frac{1}{2}$	1,5	0,881	$\frac{1}{87}$	0,95
2	1,004	0,995	$1\frac{1}{2}$	1,7	$4\frac{3}{4}$	4,9	0,897	$\frac{1}{33}$	
3	1,040	1,025	$3\frac{1}{2}$	2,7	1	1,0	0,882	$\frac{1}{99}$	1,00
4	1,005	1,007	1	0,9	$3\frac{1}{2}$	3,1	0,905	$\frac{1}{26}$	
5	1,003	1,096	6	6,1	2	2,3	0,862	$\frac{1}{97}$	1,01
6	0,989	0,997	2	2,1	6	6,3	0,851	$\frac{1}{44}$	
7	1,010	1,075	4	2,3	1	1,0	0,869	$\frac{1}{435}$	0,98
8	0,996	0,976	1	1,3	4	3,3	0,923	$\frac{1}{17}$	

Dans la dixième colonne se trouvent quatre nombres peu différents de l'unité et qui servent de vérification à la dernière loi (20) relative aux équations réciproques. Nous avons souvent mis les équations sous forme d'un quotient égal à l'unité parce qu'on voit de suite l'erreur relative sans lui assigner une colonne spéciale.

Les autres colonnes sont relatives aux expériences considérées chacune isolément. Les nombres de la deuxième et de la troisième servent de vérification aux formules (46) et (47).

Dans la cinquième colonne se trouvent les nombres de tours de la bille choquante calculés au moyen de l'équation (51) et mis en regard des nombres observés ; pour la première et la septième expérience, l'accord est peu satisfaisant ; on a vu plus haut à quoi tiennent ces écarts.

Daus la septième colonne on lit les nombres de tours de la bille choquée calculés au moyen de la formule (52); ils ont été mis en regard des nombres observés, et l'accord est satisfaisant, si ce n'est pour la huitième expérience. En somme, si l'on tient compte suffisamment de la difficulté de ces expériences et des causes d'erreurs qui existent, on doit considérer les lois relatives aux nombres de tours comme confirmées expérimentalement.

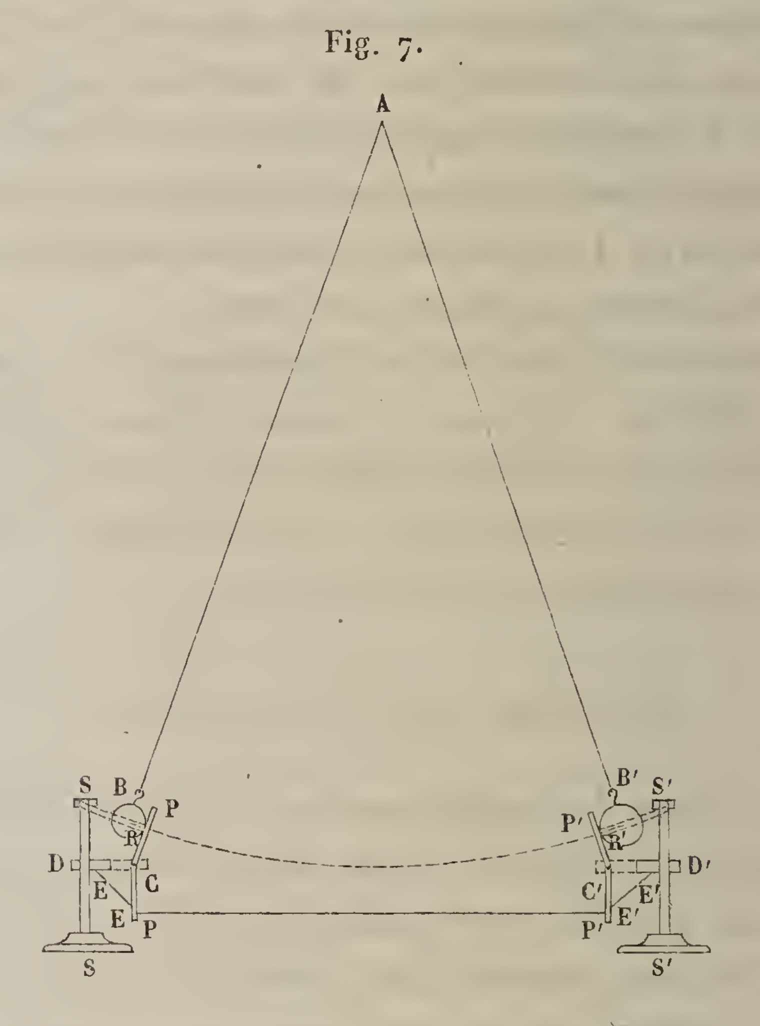
Les valeurs de η déduites de l'équation (53) sont inscrites dans la huitième colonne, et la colonne suivante montre que la constance de cette quantité est très-approchée. La moyenne 0,871 diffère assez peu du nombre 0,888 obtenu deux fois dans l'étude du choc direct.

Septième série d'expériences.

Pour faciliter les expériences sur le choc de deux billes avec rotations préalables, nous avons imaginé une disposition assez simple représentée (*fig.* 7) et qui permet de produire mécaniquement une vitesse de rotation arbitraire dont la valeur est déterminée par une longueur calculée et mesurée d'avance. Un ruban léger et très-flexible RS est enroulé sur l'équateur de la bille, c'est-à-dire sur la circonférence perpendiculaire au prolongement du fil de suspension; l'extrémité de ce ruban est enduite d'un peu de cire molle qui le fait adhérer légèrement à la bille et, pour éviter l'influence de cette matière sur le choc, on laisse intact le milieu de la largeur du ruban qui correspond à la circonférence sur les points de laquelle le choc s'effectue. La bille étant écartée de sa position d'équilibre en B, la dernière partie du ruban s'allonge parallèlement au premier élément de l'arc que le centre de la bille doit décrire et vient se fixer à un support S qui porte d'ailleurs une planchette PP à charnière horizontale C destinée à maintenir d'abord la bille en repos. Cette planchette présente

une rainure pour assurer la position de la bille, et un caoutchouc EE fait continuellement effort pour l'abattre,

Fig. 7.



ce qui arrive aussitôt qu'on brûle un fil PP' qui empêche cet effet. Quand on veut produire la rotation des deux billes à la fois, on adopte cette disposition pour l'une et l'autre, et il suffit de brûler un seul fil pour qu'elles soient en même temps abandonnées à elles-mêmes. Si l'on supprime l'un des rubans, on produit le choc au moyen de deux billes animées de vitesses de translation arbitraires et dont une seule tourne; on peut aussi faire choquer une bille en repos sur la verticale du point d'attache par une bille animée de vitesses de translation et de rotation choisies à volonté.

Étudions maintenant les valeurs des deux sortes de vitesses produites par la pesanteur pendant que le ruban se déroule et faisons abstraction des causes d'erreurs accessoires. Il est évident que la vitesse de rotation à l'équateur $r\omega$ égale à chaque instant la visesse v_1 de translation, de

sorte que la force vive totale quand le déroulement s'achève, a pour expression

$$\frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{5} m r^2 \omega^2 \quad \text{ou bien} \quad \frac{1}{2} m r^2 \omega^2 \left(1 + \frac{2}{5}\right).$$

D'ailleurs, si l'on appelle β_0 et β_1 les arcs d'écart au commencement et à la fin, la hauteur de chute est

$$l(\cos\beta_1 - \cos\beta_0) \quad \text{ou} \quad 2l\left(\sin^2\frac{1}{2}\beta_0 - \sin^2\frac{1}{2}\beta_1\right),$$

ou, encore, en nommant a_0 et a_1 les arcs mesurés en millimètres sur la circonférence de rayon l que contient l'appareil et en remplaçant les sinus par les arcs

$$\frac{a_1^2 - a_1^2}{2l}.$$

Il est donc facile, en égalant la force vive produite au travail dépensé, d'obtenir la vitesse de rotation à l'équateur; on a

$$(74) \qquad r^2\omega^2 = \frac{g(a_0^2 - a_1^2)}{1,4\,l} = v_1^2.$$

En substituant la valeur (48) pour ω on obtient le nombre n des tours effectués pendant une oscillation

$$(75) \qquad n = \frac{1}{2r}\sqrt{\frac{a_0^2 - a_1^2}{1,4}};$$

$a_0 - a_1$ n'est autre chose que la longueur de la partie enroulée du ruban.

Nommons v la vitesse de translation finale que la bille possède lorsqu'elle atteint la position d'équilibre et égalons le travail total et la somme des forces vives produites; cela fournit l'équation

$$(76) \qquad v^2 = \frac{a_0^2 + 0,4\,a_1^2}{1,4}\,\frac{g}{l}.$$

Les formules propres au cas où le ruban serait enroulé

sur une circonférence de rayon autre ne sont pas plus difficiles à calculer.

Pour étudier les résistances passives négligées dans ce calcul, nous avons d'abord abandonné à elle-même une seule bille en examinant si elle passait exactement par le centre malgré le choc très-léger dû au décollement du ruban ; on lisait en outre l'écart a de l'autre côté de la verticale : cet écart, corrigé comme précédemment, n'était autre que $\nu\sqrt{\frac{l}{g}}$. La différence avec la valeur de cette même quantité calculée au moyen de la formule (76) montrait si les erreurs dues au travail dépensé pour dérouler le fil et décoller la cire, augmentées des erreurs d'expérience, étaient négligeables. On comptait aussi le nombre de tours effectués et on le comparait avec celui qui était donné par l'équation (75). Voiçi le tableau des résultats obtenus, l'atmosphère n'étant pas très-humide, en prenant toujours $a_0 = 1000$ et $a_0 - a_1 = 200$. Lorsque l'humidité de l'air est plus grande, ce qui augmente le travail perdu pour dérouler le ruban, les nombres de la quatrième et de la sixième colonne deviennent moindres.

N^{os} des billes.	ERREUR centrale.	n calculé.	n observé.	a calculé.	a	DIFFÉRENCES.
1	< 2	16,1	"	947	921	26
2	< 2	13,8	"	947	929	18
3	< 2	11,9	$11\frac{2}{3}$	947	931	16
6	0	9,6	$9\frac{1}{2}$	947	"	"
7	0	8,5	$8\frac{1}{2}$	947	929	18

Nous avons ensuite effectué l'expérience indiquée page 52. Les billes n°s 7 et 3 ont été placées à 1030, une de chaque côté de la verticale ; la longueur $a_0 - a_1$ du ruban enroulé avait toujours pour valeur 200, et la formule (74) prouve

que les vitesses équatoriales des deux billes ne peuvent différer lorsqu'on adopte les mêmes valeurs de a_0 et a_1 pour l'une et pour l'autre. Avant le choc, les nombres de tours effectués en sens contraire, étaient $8\frac{1}{2}$ et $11\frac{2}{3}$. Après le choc, ils se sont trouvés les mêmes; on les observait facilement en empêchant les chocs ultérieurs et laissant osciller une bille seulement ; la vitesse de rotation ne diminue pas vite, et l'on peut compter les tours effectués pendant cinq à six oscillations et arriver de la sorte à plus d'exactitude. On a pu constater en outre qu'après le choc, les billes ne sortent point du plan primitif des deux fils et qu'elles possèdent les mêmes vitesses que dans le cas où le choc a lieu sans rotations préalables. Il est donc prouvé que des vitesses de rotation équatoriales de mêmes valeurs et de sens contraires sont sans influence appréciable sur le phénomène du choc, du moins quand elles ne dépassent pas celles dont nous avons fait usage.

Les dispositions prises ont encore rendu facile l'exécution de l'expérience annoncée page 52. La bille n° 3 étant en repos soutenue par son fil vertical, la bille n° 7 abandonnée à la distance 931 est venue la choquer *sans rotation préalable* et lui a communiqué une vitesse représentée par 1250. A cette distance, on a fixé une règle divisée perpendiculairement au rayon OD′ de l'appareil (*fig.* 6); puis on a recommencé l'expérience en faisant partir le n° 7 de la distance 1000 et produisant la rotation préalable. Il suffit d'opérer les corrections pour voir que dans les deux cas, cette bille arrive à la verticale animée de la même vitesse de translation. Le n° 3 a de nouveau atteint la règle divisée, ce qui prouve que les rotations n'influent pas sur le mouvement normal; mais un mouvement tangentiel a été produit au moment du choc et la distance 95 des deux points observés sur la règle étant divisée par 1250, a fourni la tangente de l'angle $4^\circ\frac{1}{3}$ des directions suivies dans les

deux cas par la petite bille. L'équation (52) donne, en y faisant $N = 0$,

$$2R = 42,75 \quad \text{et} \quad V' \sin A' = 1250 \sin 4^\circ\tfrac{1}{3} = 95,$$

$$N' = 5,5;$$

l'observation a donné $N' = 5$. Pour la bille n° 7 on a compté 7 tours $\frac{1}{3}$ après le choc; de sorte qu'on a

$$n' - n = 8\tfrac{1}{2} - 7\tfrac{1}{3} = \frac{7}{6}.$$

De là il résulte

$$\frac{N'}{n' - n} = \frac{5 \times 6}{7} = 4,28.$$

L'équation (49) donne

$$\frac{N'}{n' - n} = \frac{2r.m}{2R.M} = \frac{59.5 \times 191,032}{42,75 \times 68,681} = 3,87;$$

la différence de ce rapport avec la valeur 4,28 donnée par l'expérience est seulement $\frac{1}{10}$; l'accord est satisfaisant eu égard aux difficultés que ce sujet présente.

Enfin, nous avons terminé par une expérience sur le choc oblique avec rotation préalable. La bille n° 3 était en repos soutenue par son fil vertical et la bille n° 7, partant de 1000, venait la choquer avec une vitesse de translation représentée par 926, corrections faites. La vitesse de rotation préalable correspondait à $n = 8\frac{1}{2}$, et l'on avait pris $\alpha = 30^\circ$; ainsi les données étaient

$$\alpha = 30^\circ, \quad v = 926, \quad n = 8\tfrac{1}{2}. \quad V = 0, \quad N = 0.$$

On a obtenu

$$\alpha' = 45^\circ, \qquad v' = 564, \quad n' = 6\tfrac{1}{2},$$

$$V' = 1132, \quad N' = 6, \qquad A' = 186^\circ\tfrac{1}{2}.$$

En appliquant les diverses formules, on a trouvé les

nombres suivants :

$$\frac{v'\cos\alpha'}{v\cos\alpha} + \frac{MV'\cos A'}{mv\cos\alpha} = 1,0016;$$

$$\frac{v'\sin\alpha'}{v\sin\alpha} + \frac{MV'\sin A'}{mv\sin\alpha} = 0,9609;$$

$$\eta = \frac{V'\cos A' - v'\cos\alpha'}{v\cos\alpha} = 0,905;$$

$$n' - n = \frac{2,5}{59,5}(v\sin\alpha - v'\sin\alpha')\sqrt{\frac{l}{g}} = 2,74;$$

$$N' = \frac{2,5}{42,75} V'\sin A'\sqrt{\frac{l}{g}} = 7,49.$$

Comme le veut la théorie, les deux premiers nombres diffèrent peu de 1; le troisième, c'est-à-dire la valeur de η, s'accorde aussi d'une manière satisfaisante avec celles qui ont été obtenues précédemment. Quant aux rotations, l'expérience a donné $n - n' = 2$ et $N' = 6$, au lieu de 2,7 et 7,5 ; les erreurs sont assez considérables. Si l'on multiplie 2 par le rapport théorique trouvé plus haut 3,87, on trouve 7,7, qui diffère peu de la valeur de N' calculée au moyen de la perte de vitesse tangentielle. Ces expériences sont difficiles, un léger changement presque inévitable dans le point de choc amène des changements notables dans les résultats.

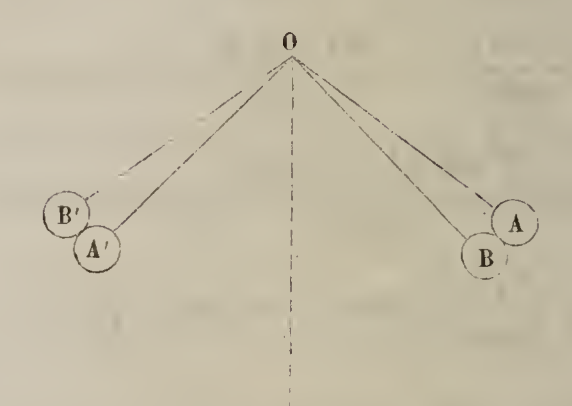
Choc interne.

Dans ce qui précède, nous avons étudié le choc avec plus de soin qu'on ne l'a encore fait; mais cette matière est si vaste que nous avons dû nous borner à des cas très-particuliers. Nous allons envisager maintenant un choc d'espèce différente qui ne semble point avoir beaucoup attiré l'attention jusqu'ici, quoiqu'il se présente sans cesse dans les phénomènes naturels; nous le nommerons *choc interne*.

Soient A et B (*fig.* 8) deux billes suspendues à des fils attachés en O et retenues dans un même plan vertical.

Abandonnées à elles-mêmes, ces billes vont se mettre en mouvement; la première tendra à prendre à chaque instant

Fig. 8.



plus de vitesse que la seconde, parce que son centre de gravité parcourt un plan plus incliné; de là une compression avec production de chaleur et de travail moléculaire. Si, abstraction faite de la résistance due à l'air et aux fils, le centre de gravité du système remontait au même niveau de l'autre côté de la verticale, il faudrait en conclure le retour exact au premier état. Mais, la bille B qui, en la supposant seule, remonterait seulement en A′, est en lieu plus élevé B′ et la bille A tendant à remonter en B′ est en A′ seulement. Celle-ci a donc perdu une partie du travail disponible qu'elle présentait d'abord et l'autre a gagné juste autant; du moins il en serait ainsi dans l'hypothèse faite, et cet échange aurait eu lieu par l'intermédiaire d'une transformation en chaleur connue dans le choc externe. Il est évident qu'ici encore, une portion de la chaleur doit se disséminer pendant la production du phénomène et que, les réactions élastiques perdant à cause de cela une partie de leur valeur, le centre de gravité du système doit finalement éprouver une perte de hauteur. En conservant la même définition pour l'élasticité $\varkappa^2$, la valeur de ce nombre nous paraît devoir être pour le choc interne la limite vers laquelle il tend lorsque, dans le choc externe, la vitesse initiale décroît jusqu'à o; car le choc interne semble être lui-même à peu près la limite du choc externe. Mais nous ne sommes

point encore arrivés à de bonnes preuves expérimentales de l'exactitude de cette vue.

Ces réflexions s'appliquent même au cas d'une seule bille. Si l'on considère la circonférence décrite par son centre, la molécule matérielle placée le plus bas d'abord se trouve plus haute que toutes les autres à la fin de l'oscillation.

Dans un solide qui oscille autour d'un axe horizontal, les diverses molécules situées sur la circonférence que l'une d'elles tend à décrire se trouvent dans des circonstances analogues. A cela il faut ajouter que les molécules placées à des distances différentes de l'axe tendent à osciller dans des temps inégaux, ce qui produit encore des compressions et des dilatations ou des chocs internes.

Un anneau isolé dans l'espace exécuterait encore une série d'oscillations décroissantes par suite des chocs internes s'il avait été rendu ovale avant d'être abandonné à lui-même.

Il est inutile de citer d'autres exemples, le lecteur verra sans difficultés que rien n'est plus commun que le phénomène au sujet duquel nous allons décrire quelques recherches expérimentales à peine commencées.

Huitième série d'expériences.

Vibrations des lames. — Lorsqu'une lame mince, un peu large, est placée dans un plan vertical de telle sorte que sa longueur se présente horizontalement et qu'elle est solidement encastrée par un de ses bouts, elle exécute, à chaque fois qu'on la dérange de sa position d'équilibre, une série de vibrations sur lesquelles la pesanteur n'influe pas sensiblement. La résistance de l'air est aussi à peu près sans action, du moins dans le cas des vibrations fort peu étendues; nous la négligerons. Dans nos expériences, la lame portait, à son extrémité libre, une aiguille fine dont la pointe parcourait les divisions d'une échelle et les écarts toujours très-petits étaient évalués en millimètres.

Pour courber la lame, on sait depuis longtemps qu'il faut employer une force proportionnelle à l'écart α et que l'on peut représenter par l'expression $k\alpha$, dans laquelle k désigne un coefficient constant. D'après cela, si l'on nomme T le travail dépensé pour produire l'écart α, on a évidemment

$$dT = k\alpha\, d\alpha$$

et il en résulte, en intégrant de 0 à α,

$$T = \frac{1}{2} k\alpha^2.$$

Le travail nécessaire pour produire un écart quelconque est proportionnel au carré de cet écart. Ce résultat serait facile à vérifier expérimentalement au moyen du dynemètre.

Nous n'avons étudié que des vibrations de très-faible amplitude ; on peut sans grande erreur négliger l'influence du travail interne et admettre que, sans les chocs internes, on aurait à la fin de chaque vibration un travail disponible précisement équivalent à la force vive qui existe au moment du retour à la position d'équilibre.

Ce que l'on sait sur la résistance de l'air conduit à admettre que le travail dû à cette force est grossièrement proportionnel à α^3; cela suffit pour montrer qu'il est négligeable en présence de T tant que les écarts demeurent suffisamment faibles; il ne peut altérer les lois relatives au choc interne qu'autant que α cesse d'être très-petit pour devenir supérieur à une limite que l'on peut calculer à peu près. Cependant, nous regrettons de n'avoir pas eu le temps de répéter les expériences dans le vide.

Cela posé, considérons la lame en mouvement, alors qu'elle passe par sa position d'équilibre. Elle possède une force vive totale $\frac{1}{2} k\alpha_0^2$, qui, pendant la demi-oscillation suivante, va se transformer en chaleur; une partie de cette

chaleur sera disséminée pendant le choc interne qui dure sans cesse, et la force vive régénérée au moment du retour à la position d'équilibre correspondra à un écart moindre α_1. Le facteur $\frac{1}{2}k$ disparaît dans le quotient qui sert de mesure à l'élasticité, et il reste

(77) $$\eta^2 = \frac{\alpha_1^2}{\alpha_0^2}, \quad \text{d'où} \quad \eta = \frac{\alpha_1}{\alpha_0}.$$

Les vibrations suivantes donnent les équations

$$\eta = \frac{\alpha_2}{\alpha_1},$$

$$\eta = \frac{\alpha_3}{\alpha_2},$$

$$\dots\dots,$$

$$\eta = \frac{\alpha_n}{\alpha_{n-1}}.$$

En les multipliant entre elles, on obtient la formule

(78) $$\eta = \sqrt[n]{\frac{\alpha_n}{\alpha_0}},$$

qui permet plus d'approximation, parce que la différence entre α_n et α_0 devient très-appréciable quand n est un peu grand.

Si η est à peu près constant comme dans le choc externe, *le nombre n' des vibrations nécessaire pour que l'écart soit réduit de moitié est indépendant de l'écart primitif et fait connaître la mesure de l'élasticité :*

(79) $$\eta^2 = \sqrt[n']{\frac{1}{4}}.$$

Nous avons d'abord étudié les vibrations d'une règle en bois ayant 893 millimètres de longueur, 60 pour largeur et $2\frac{1}{2}$ pour épaisseur. La longueur encastrée était de 45 et la longueur vibrante de 848, sans compter l'aiguille, qui

faisait saillie de 27. Les écarts ont été lus avec une loupe. Voici le tableau des résultats obtenus :

α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η	α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η
1	18	$\frac{1}{2}$	0,927	0,963	31	2	$4\frac{1}{2}$	0,854	0,924
2	18	1	0,927	0,963	32	2	$4\frac{3}{4}$	0,852	0,923
3	18	$1\frac{1}{2}$	0,927	0,963	33	2	5	0,849	0,921
4	18	2	0,927	0,963	34	2	5	0,853	0,924
5	18	$2\frac{1}{2}$	0,927	0,963	35	2	$5\frac{1}{4}$	0,850	0,922
6	18	3	0,927	0,963	36	2	$5\frac{1}{2}$	0,847	0,920
7	18	$3\frac{1}{2}$	0,927	0,963	37	2	$5\frac{3}{4}$	0,845	0,819
8	$17\frac{1}{2}$	4	0,923	0,961	38	2	6	0,842	0,918
9	17	$4\frac{1}{2}$	0,922	0,960	39	2	$6\frac{1}{4}$	0,840	0,916
10	16	5	0,917	0,958	40	2	$6\frac{1}{2}$	0,837	0,915
11	4	$2\frac{1}{2}$	0,879	0,938	41	2	$6\frac{3}{4}$	0,835	0,914
12	2	$1\frac{1}{2}$	0,875	0,935	42	2	7	0,833	0,913
13	2	$1\frac{3}{4}$	0,865	0,930	43	2	7	0,837	0,915
14	2	2	0,857	0,926	44	2	$7\frac{1}{4}$	0,835	0,914
15	2	2	0,867	0,931	45	2	$7\frac{1}{2}$	0,833	0,913
16	2	$2\frac{1}{4}$	0,859	0,927	46	2	$7\frac{1}{2}$	0,837	0,915
17	2	$2\frac{1}{2}$	0,853	0,924	47	2	$7\frac{3}{4}$	0,835	0,914
18	2	$2\frac{1}{2}$	0,861	0,928	48	2	8	0,833	0,913
19	2	$2\frac{3}{4}$	0,855	0,925	49	2	$8\frac{1}{4}$	0,832	0,912
20	2	$2\frac{1}{2}$	0,875	0,935	50	2	$8\frac{1}{2}$	0,830	0,911
21	2	$2\frac{1}{2}$	0,880	0,938	51	2	$8\frac{3}{4}$	0,828	0,910
22	2	$2\frac{3}{4}$	0,875	0,937	52	2	9	0,827	0,909
23	2	3	0,870	0,932	53	2	$9\frac{1}{4}$	0,826	0,909
24	2	$3\frac{1}{4}$	0,865	0,930	54	2	$9\frac{1}{2}$	0,824	0,908
25	2	$3\frac{1}{2}$	0,860	0,927	55	2	$9\frac{3}{4}$	0,823	0,907
26	2	$3\frac{3}{4}$	0,856	0,925	56	2	10	0,821	0,906
27	2	4	0,852	0,923	57	2	$10\frac{1}{4}$	0,820	0,906
28	2	$4\frac{1}{4}$	0,848	0,921	58	2	$10\frac{1}{2}$	0,819	0,905
29	2	$4\frac{1}{2}$	0,845	0,919	59	2	$10\frac{3}{4}$	0,818	0,904
30	2	$4\frac{1}{2}$	0,850	0,922	60	2	11	0,817	0,904

Pour tous les écarts qui ne dépassent point 7 millimètres, la valeur de n' égale 18, ce qui donne invariablement $\eta^2 = 0,927$. Au delà, on voit décroître η à mesure que l'écart augmente jusqu'à 60 millimètres; mais les variations, de même sens que pour le choc externe, ne sont

pas très-considérables. L'observation a montré qu'il est utile de laisser écouler un peu de temps entre chaque expérience et la suivante.

Nous avons fait osciller la même règle après avoir fixé une balle de plomb à son extrémité libre; l'élasticité n'a pas paru tout à fait la même; nous avons craint des erreurs dues à ce que le centre de gravité de la balle de plomb ne se mouvait peut-être pas dans un plan parfaitement horizontal.

Une lame de fer recuite, dont la partie oscillante avait pour longueur 600, pour largeur 61 et pour épaisseur $\frac{3}{4}$, a donné les résultats suivants :

α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η	α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η
5	16	1	0,972	0,986	25	6	4	0,944	0,971
10	6	1	0,956	0,983	30	6	$5\frac{1}{4}$	0,938	0,968
15	6	2	0,952	0,976	35	6	$6\frac{1}{2}$	0,934	0,966
20	6	3	0,947	0,973	40	6	8	0,928	0,964

Un fil d'acier de $3^{mm},5$ de diamètre, ayant pour longueur non encastrée 860 millimètres, sans compter l'aiguille de 18 millimètres, a donné, jusqu'à $\alpha_0 = 20$, $n' = 145$ et par conséquent $\eta^2 = 0,990$. Les oscillations s'effectuaient dans un plan horizontal; pour empêcher la tige d'acier de sortir de ce plan, un point de sa partie oscillante avait été relié au moyen d'un fil de coton faisant l'office d'un double arc-boutant, avec deux points situés l'un au-dessus, l'autre au-dessous de la partie encastrée. Le choix du point d'attache et la longueur du fil de coton ont paru ne pas exercer d'influence sur les résultats; la tige d'acier a été employée telle qu'elle était sortie de la filière.

Enfin une tige d'acier de 5 millimètres de diamètre et dont la partie non encastrée avait 1078 de longueur, y compris l'aiguille, a donné pour les faibles écarts $\eta^2 = 0,994$.

Il est à souhaiter que l'on fasse dans le vide des expé-

riences plus variées en prenant pour le choc interne une substance employée pour le choc externe, afin d'étudier le passage de l'un de ces phénomènes à l'autre.

Neuvième série d'expériences.

Dans cette dernière série d'expériences relatives au choc interne, un fil de fer tel qu'il était sorti de la filière, et ayant pour diamètre $\frac{3}{4}$ de millimètre, a été solidement fixé par ses deux bouts, la longueur de la partie tendue verticalement était 729 millimètres. En son milieu, on a fixé un levier en bois de 365 millimètres de long et terminé par une aiguille; cette disposition permettait l'étude des vibrations dues à la torsion. Voici les résultats obtenus :

α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η	α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η
5	12	1	0,964	0,982	25	6	$2\frac{1}{2}$	0,965	0,982
10	6	1	0,965	0,982	30	4	$2\frac{1}{2}$	0,957	0,978
15	4	1	0,966	0,983	35	2	$1\frac{1}{2}$	0,957	0,978
20	6	2	0,965	0,982	40	2	2	0,950	0,975

Il était à craindre que l'élasticité du levier n'influât sur les valeurs trouvées; afin de nous en assurer, nous avons remplacé le levier en bois par un levier de fer; les résultats des expériences sont contenus dans le tableau suivant :

α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η	α_0	n	$\alpha_0-\alpha_n$	η^2	η
2	40	$\frac{1}{2}$	0,986	0,993	11	13	1	0,985	0,992
3	24	$\frac{1}{2}$	0,985	0,992	12	12	1	0,986	0,993
4	16	$\frac{1}{2}$	0,983	0,992	13	10	1	0,984	0,992
5	12	$\frac{1}{2}$	0,983	0,991	16	8	1	0,984	0,992
6	10	$\frac{1}{2}$	0,983	0,991	18	6	1	0,981	0,991
7	8	$\frac{1}{2}$	0,982	0,991	20	5	1	0,980	0,990
8	6	$\frac{1}{2}$	0,979	0,989	25	4	1	0,980	0,990
9	16	1	0,985	0,993	35	6	2	0,980	0,990
10	14	1	0,985	0,992	40	2	1	0,975	0,987

La comparaison des deux tableaux fait voir que l'élasticité du levier influe notablement sur les résultats.

Conditions pour que, dans un système matériel, il n'y ait aucun choc.

Pour que, dans un système matériel, il n'y ait aucun choc, le repos relatif est nécessaire; car si les parties qui changent de positions les unes par rapport aux autres se touchent, il y a frottement, c'est-à-dire choc. Si les parties en mouvement relatif sont séparées, leurs attractions mutuelles varient et produisent dans les liquides des mouvements dont le flux et le reflux est un exemple; dans les solides, les changements d'attraction produisent des déformations qui sont accompagnées de frottement ou, tout au moins, des variations de tension ou chocs internes.

Quand le repos relatif a lieu, le système est *de fait* absolument invariable, et l'on sait que, si l'on néglige le mouvement général de translation comme ne pouvant influer sur les chocs, il n'y a que deux cas à considérer :

Ou bien le système se meut de telle sorte qu'un cône fixe par rapport à lui roule sur un cône fixe dans l'espace;

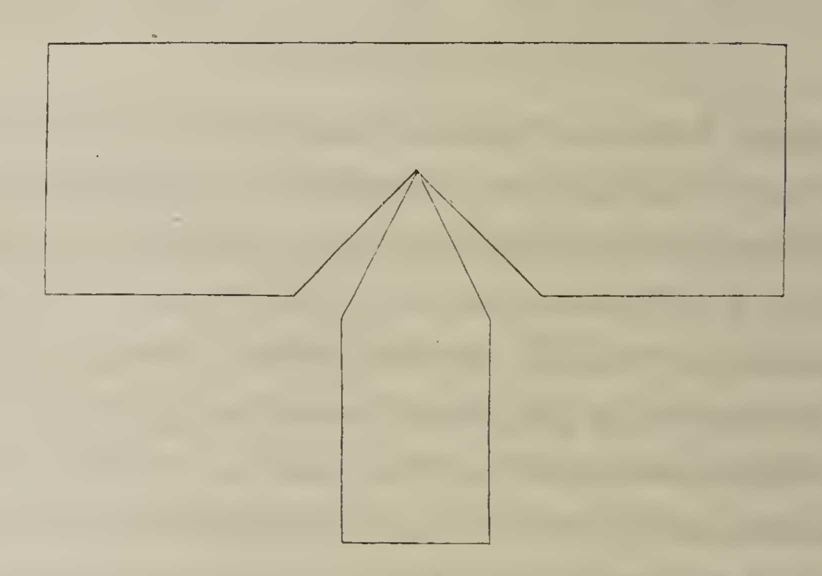
Ou bien le système tourne autour d'un axe permanent.

La rigidité n'étant pas réelle dans la nature, le premier cas doit être rejeté; car l'axe de rotation change à chaque instant, et il en est de même des forces centrifuges des diverses parties du système, ce qui produit au moins des chocs internes. Il ne reste donc que le second cas, encore faut-il y ajouter la restriction que l'équilibre doit exister sans tensions dues à l'élasticité de forme; car, autrement, les molécules glisseraient à la longue les unes sur les autres, c'est-à-dire qu'il y aurait encore des chocs : un arc toujours bandé perd son ressort.

Nous avons fait une expérience relative au premier cas : un disque de fer creusé comme on le voit dans la *fig.* 9, qui

représente une coupe verticale de grandeur naturelle, reposait sur une pointe par son centre de gravité. L'équilibre

Fig. 9.



était instable ; mais, quand on lançait le disque à la main de manière à produire une rotation rapide autour d'un axe variable, il se maintenait sur la pointe. Après quelque temps, le mouvement, par suite des chocs internes continuels, se transformait en une simple rotation autour de l'axe de figure, c'est-à-dire que l'on retombait dans le second cas, qui subsistait jusqu'à ce que la force vive eût été détruite par la résistance de l'air, le frottement contre la pointe et l'imparfaite rigidité.

RECHERCHES SUR LES PRODUITS GAZEUX DE LA COMBUSTION DE LA HOUILLE ;

Par M. A. SCHEURER-KESTNER.

Les premières analyses qui aient été publiées sur la composition des gaz des cheminées, sont de Péclet [1] ; elles ont été faites en 1827 ou en 1828, date de la publication de la

[1] *Traité de la Chaleur*, t. I, p. 299, 1re édition.

première édition du *Traité de la Chaleur*. Péclet avait recueilli des échantillons de gaz des cheminées de chaudières à vapeur, en renversant un flacon plein d'eau dans le courant d'air sortant de la cheminée. Le gaz obtenu de cette manière a été traité successivement par la potasse et par le phosphore. Péclet avait conclu de ses essais que la proportion d'air qui échappe à la combustion est ordinairement la moitié de la quantité aspirée par le tirage, et seulement un tiers dans le cas où le tirage est très-fort.

En 1844, Ebelmen, à la suite de ses mémorables recherches sur la composition des gaz des hauts fourneaux, a publié un chapitre : *Sur la composition des gaz pris dans les cheminées des fours employés dans les arts industriels* (1). Ces expériences ont été faites sur la composition de l'air de deux cheminées servant à un four à puddler et à un four à réchauffer le fer. Pour analyser les gaz, Ebelmen a employé les procédés qui lui avaient servi pour les gaz des hauts fourneaux. Ces procédés reposent, comme on sait, sur le système des pesées, substitué au système de l'analyse par volumes.

Les échantillons des gaz à analyser étaient pris au moyen d'un tube de porcelaine muni d'un aspirateur. Le gaz aspiré, du volume de 1500 à 2000 centimètres cubes, étant mesuré, on le faisait passer dans un tube à combustion renfermant du cuivre métallique sur les deux tiers environ de sa longueur, et de l'oxyde de cuivre noir sur le reste.

Le passage du gaz à travers ce tube le dépouille d'oxygène libre, que l'augmentation de poids du tube à combustion permet de doser. En même temps, les gaz combustibles se changent en eau et acide carbonique, qu'on recueille dans les appareils placés à la suite, et la variation de poids de ces appareils, comparée à celle du tube à combustion, per-

---

(1) Ebelmen, *Chimie, Céramique, Géologie, Métallurgie*, édition de 1861; t. II, p. 585.

met de doser simultanément les gaz combustibles et l'oxygène libre [1].

Les expériences d'Ebelmen sur les fours à puddler et à réchauffer ont démontré que les gaz de cheminées peuvent renfermer à la fois des gaz combustibles et de l'oxygène libre et que la quantité de gaz combustibles est plus considérable pour les fours à réchauffer, où l'épaisseur de la houille sur la grille est plus grande, que pour les fours à puddler.

M. Combes a fait, en 1847, un Rapport sur les moyens de brûler ou de prévenir la fumée des foyers où l'on brûle la houille, dans lequel figurent les analyses de M. Debette sur les produits gazeux de la combustion de la houille. M. Debette a employé le procédé de M. Ebelmen. Les gaz ont été puisés à sept reprises différentes, immédiatement après la charge et après le fourgonnage. Il est résulté de ces analyses la confirmation du fait signalé par Ebelmen, à savoir : la coexistence de gaz combustibles et de l'oxygène, même en grand excès. Comme exemple, je citerai les analyses 6 et 7, qui ont donné :

	6	7
Acide carbonique........	7,73	8,61
Oxyde de carbone........	0,01	0,47
Oxygène...............	14,27	13,80
Hydrogène.............	1,63	1,14
Azote.................	76,36	75,98

Les analyses ont été faites immédiatement après la charge, les registres étant entièrement ouverts [2].

---

(1) Nous verrons plus loin qu'il est impossible d'obtenir de cette manière la teneur en oxygène; l'oxygène calculé sur ces données est toujours trop élevé; aussi remarque-t-on, dans les analyses d'Ebelmen comme dans celles de M. Debette, que les gaz de la combustion de la houille renferment plus d'oxygène que l'air; résultat contradictoire, car l'hydrogène de la houille fait, au contraire, disparaître de l'oxygène par la formation de l'eau.

(2) Dans ces analyses, comme dans celles d'Ebelmen, ce qui est compté

M. Commines de Marsilly [1] a publié, en 1862, des analyses de gaz faites sur les produits gazeux des foyers des locomotives et des chaudières à vapeur fixes, alimentées, les unes et les autres, par de la houille.

Les appareils d'aspiration dont s'est servi M. Commines de Marsilly sont des cylindres en cuivre de 10 litres de capacité, dans lesquels le vide a été fait; la prise des gaz ne durait que quelques secondes; il y a eu deux prises en une demi-heure.

L'auteur n'indique pas la méthode analytique qu'il a employée, et ne cite, dans ses analyses, ni hydrocarbures ni hydrogène libre.

Sous une chaudière ordinaire, la combustion a donné les résultats suivants; ce qui les caractérise, c'est la grande proportion d'air en excès qu'ils constatent; la moyenne est de 38,12 pour 100, tandis que la locomotive n'a donné que 7,77 pour 100; on trouve peu de gaz combustibles [2], mais on remarque une forte production de fumée.

M. Johnson, dans un grand travail sur le chauffage des chaudières par les houilles américaines, cite de nombreuses analyses de gaz, mais les gaz combustibles n'ont pas été dosés; on s'en est tenu à la détermination de l'acide carbonique et de l'oxygène.

Les gaz produits par les foyers des locomotives ont été étudiés d'abord par MM. Ebelmen et Sauvage, et récemment par MM. Foucou et Amiguis; mais les résultats qu'ils indiquent n'offrent d'intérêt que pour l'étude de ce genre particulier de foyers.

---

comme oxyde de carbone renferme à la fois le carbone de l'oxyde de carbone et celui des hydrocarbures; de sorte qu'il n'est pas exact de dire que c'est de l'oxyde de carbone. L'hydrogène compté comme hydrogène libre renferme de même celui qui peut être combiné au carbone. Il en résulte que le nombre représentant l'azote est toujours trop faible.

(1) *Bulletin de la Société industrielle d'Amiens*, 1862; p. 57.

(2) *Bulletin de la Société Chimique*, 1866; t. VI, p. 104.

Du reste, il est à craindre que MM. Ebelmen et Sauvage n'aient fait l'analyse de gaz dissociés par la chaleur. A l'époque où ces analyses ont été faites, les phénomènes de dissociation étaient inconnus.

Pour compléter ce résumé historique, je mentionnerai encore des expériences récentes de M. Cailletet (¹) sur les produits gazeux de la combustion dans un four à réverbère. Les expériences de M. Cailletet ont montré que, pour obtenir des résultats exacts, il est absolument indispensable de ne puiser les gaz à analyser que lorsqu'ils sont suffisamment refroidis. M. Cailletet a observé qu'en puisant des gaz dans un foyer incandescent, on y trouve une quantité d'oxyde de carbone bien supérieure à celle qui existe dans les mêmes gaz moins chauds.

On voit, par ce qui précède, que des doutes planent encore sur cette question. Si des expériences assez nombreuses et faites par des hommes compétents n'ont pas conduit au but, c'est que, dans les conditions où elles ont été faites, elles ne pouvaient probablement pas y conduire; il y a là une source commune d'erreurs qu'il faut préalablement reconnaître et faire disparaître.

Les expériences d'Ebelmen sont basées sur des prises de gaz de quelques minutes seulement; celles de Péclet n'ont porté que sur des prises tellement minimes, qu'il paraît impossible, *à priori*, d'en tirer une conclusion quelconque; aussi les conclusions de Péclet sont-elles complétement erronées. La même observation s'applique aux analyses de M. Debette et à celles de M. Commines de Marsilly, dont les prises *n'ont duré que quelques secondes*.

La source commune d'erreurs est le peu de durée des prises de gaz qui ne pouvaient donner qu'un échantillon fractionné d'une minime fraction du gaz total, tandis qu'il s'agit, au contraire, d'étudier la marche d'un foyer pen-

---

(¹) *Bulletin de la Société Chimique*, 1866; t. VI, p. 104.

dant un temps assez long, souvent pendant plusieurs heures. Les échantillons sur lesquels on a voulu baser des conclusions ne représentaient pas *une moyenne;* c'est pourquoi les expériences sont contradictoires.

Le seul résultat positif auquel on soit arrivé de cette manière, c'est la constatation de la coexistence de l'oxygène et des gaz combustibles. Mais avec cette donnée, qui n'est que qualitative, il est impossible de déterminer la perte provenant de la non-combustion des gaz combustibles; car on ignore dans quelle proportion ils affectent la composition de la totalité des gaz qui traversent les canaux. Par la même raison, ces analyses n'indiquent même pas l'excédant d'air qui traverse la grille : elles ne peuvent conduire qu'à des hypothèses.

Ebelmen a conclu de ses expériences que, lorsque l'air des cheminées contient 7 à 8 pour 100 d'air non brûlé, il ne renferme pas notablement de gaz combustibles, mais que ceux-ci reparaissent en proportion bien plus grande quand l'air non brûlé n'est plus que de 2 à 3 pour 100 du volume de l'air aspiré. Or ces conclusions peuvent bien s'appliquer à une veine gazeuse étudiée en un moment donné, mais elles ne peuvent pas être maintenues pour les produits de la combustion de la houille sur la grille. Dans ce cas, l'excès d'air est presque toujours plus considérable que celui indiqué par Ebelmen, et cependant on trouve toujours des gaz combustibles. Pour déterminer cet excédant, il faut connaître en même temps la composition des produits gazeux de la combustion et leur volume pour une quantité de combustible importante. Les analyses d'Ebelmen n'ayant porté que sur des fractions de gaz ne permettent pas d'en tirer des conclusions ayant un caractère de généralité.

Quelques données empruntées aux travaux cités me permettront de démontrer l'irrégularité des résultats obtenus et les contradictions qu'ils offrent.

Les analyses 8 et 9 d'Ebelmen donnent, par exemple [1] :

	8	9
Acide carbonique........	16,72	15,47
Oxyde de carbone........	0,57	0,36
Hydrogène............	0,00	0,00
Oxygène..............	2,13	2,14
Azote................	80,58	82,03

Or la première de ces analyses (n° 8) a été faite sur des gaz recueillis au moment où la grille venait d'être chargée. Il résulterait de la comparaison de ces deux analyses qu'au moment où l'on vient de charger la grille, la quantité de gaz combustible diminue, tandis que c'est le contraire qui a lieu. L'analyse n° 7, qui est plus conforme à ce qui se passe en réalité, donne pour des gaz recueillis aussi après le chargement :

	7
Acide carbonique...........	15,55
Oxyde de carbone	4,25
Hydrogène................	0,86
Oxygène..................	0,81
Azote....................	78,53

c'est-à-dire une quantité de gaz combustibles beaucoup plus considérable, et même de l'hydrogène.

On trouve les mêmes contradictions dans les analyses de M. Debette, citées par M. Combes. Les gaz combustibles, immédiatement après la charge, ont été tantôt de 2,70 pour 100 (n° 1), tantôt de 0,07 pour 100 (n° 5), tantôt de 1,61 pour 100 (n° 6).

M. Commines de Marsilly, qui n'indique sur dix expé-

---

[1] Remarquons d'abord combien la teneur en azote augmente, et combien celle en oxygène diminue, lorsque les gaz analysés par Ebelmen ne renferment pas d'hydrogène : c'est la justification de la critique que j'ai faite de son procédé d'analyse. Dans ces deux analyses l'azote est normal, à peu de chose près.

riences, qu'un seul cas où il y a eu des gaz combustibles, fait figurer dans son tableau une analyse donnant, une minute après la charge (nº 7), 1,54 de gaz combustibles sur 4,09 d'oxygène.

Il importait donc de recueillir les gaz de manière à ce que l'échantillon destiné à l'analyse représentât la composition au moins approchée de la totalité des produits gazeux de la combustion de la houille pendant un temps assez long.

La durée nécessaire, indispensable, de la prise du gaz doit être déterminée suivant les opérations multiples qui accompagnent l'alimentation d'une grille et qui affectent continuellement la composition des gaz; il faut que l'échantillon représente les gaz provenant de toutes les phases du chauffage.

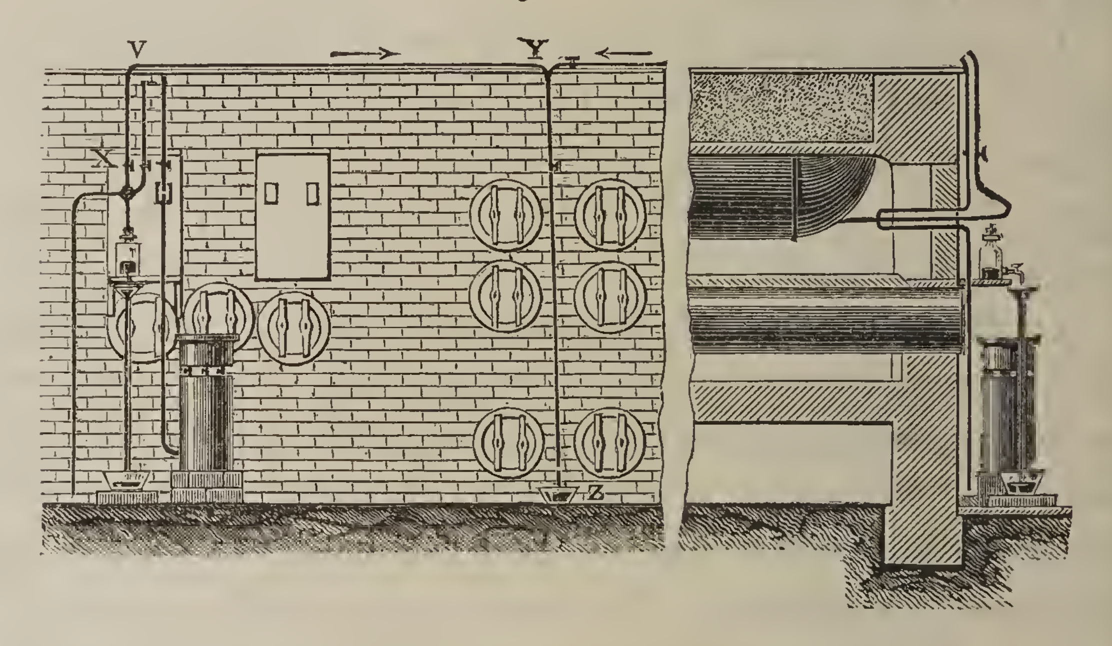
J'ai cherché à remplir cette condition en me servant d'appareils spéciaux, et je pense que ceux dont j'ai fait usage m'ont conduit à des résultats certains.

APPAREILS ET MODE D'EXPÉRIMENTATION.

La *fig.* 1, page 74, représente en plan et en coupe le massif de maçonnerie sur lequel se trouvaient établis les appareils, avec la disposition de ces derniers. Toutes mes expériences ont porté sur les produits gazeux provenant de la combustion de la houille sur une grille de générateur à vapeur. Les appareils de prise des gaz étaient établis sur la partie postérieure du générateur, et les gaz prélevés sur le courant gazeux se dirigeant vers la cheminée d'appel. On a figuré sur le dessin ci-dessous le gazomètre à eau faisant fonction d'aspirateur et de récipient pour l'analyse des gaz recueillis sur l'eau, lorsqu'on se servait de ce mode d'essai. A côté se trouve, disposé sur une tablette, le gazomètre à mercure recevant le gaz par un tube vertical qui vient déboucher sous le mercure; ce tube prend lui-même

son embouchure sur un autre tube, dans lequel passe un courant gazeux assez considérable, provoqué par une aspiration *ad hoc*.

Fig. 1.



Pour recueillir les gaz destinés à l'analyse j'ai dû rejeter l'emploi du gazomètre à eau, à cause des différences entre les coefficients d'absorption des corps qui se rencontrent dans les produits de la combustion. Pour obtenir une moyenne des gaz, l'emploi direct d'un gazomètre à mercure eût été impossible, à cause du volume considérable à donner à celui-ci et des quantités énormes de mercure qu'il eût fallu employer.

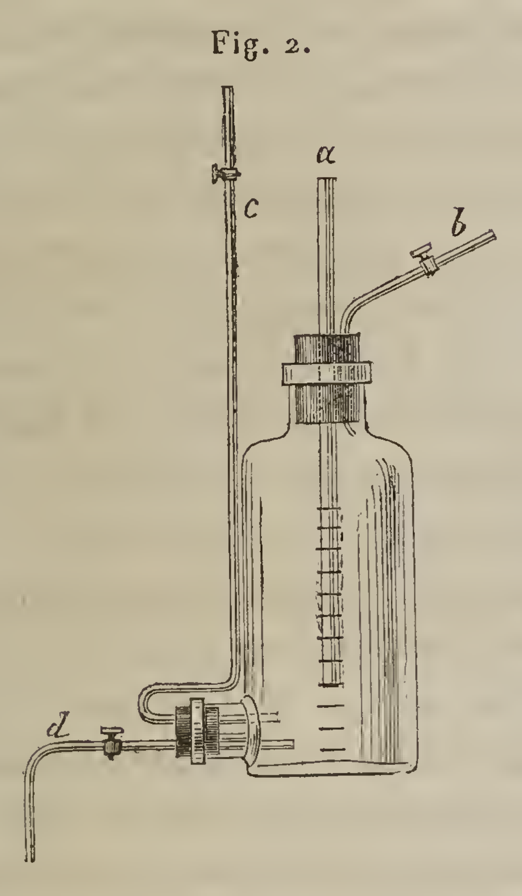
Comme je désirais pouvoir recourir en même temps à la méthode eudiométrique et à celle des pesées, le gazomètre mis en usage devait pouvoir servir à la mesure très-exacte du gaz qu'il renfermait.

La *fig.* 2 représente mon gazomètre à mercure. Il se compose d'un flacon à deux tubulures, supérieure et inférieure, en verre fort et de la capacité de 3 litres environ. C'est un vase de Mariotte contenant 40 kilogrammes de mercure.

La tubulure supérieure est fermée par un bouchon en liége, évidé intérieurement et percé de deux trous donnant passage aux tubes en verre *a* et *b*. L'évidement du

bouchon a été fait de manière à ce que le tube *b* aboutît à la partie supérieure du cône.

Fig. 2.



Grâce à cette disposition on peut remplir aisément le gazomètre avec du mercure, sans avoir à craindre qu'une bulle d'air reste attachée lorsque le robinet du tube *b* est ouvert. Le tube manométrique est fixé dans un bouchon en caoutchouc fermant la tubulure horizontale du gazomètre; on peut le faire tourner dans le bouchon, de manière à diriger l'extrémité vers le haut ou vers le bas. Une division en millimètres, gravée sur verre, sert à mesurer le volume du gaz. Le tube *a* entre à frottement dans le bouchon et peut être monté ou descendu en toutes circonstances, sans qu'il en résulte de déperdition de gaz.

Toutes les jointures sont enduites de paraffine; le tube *a* seul est graissé, afin d'en faciliter les mouvements dans le bouchon.

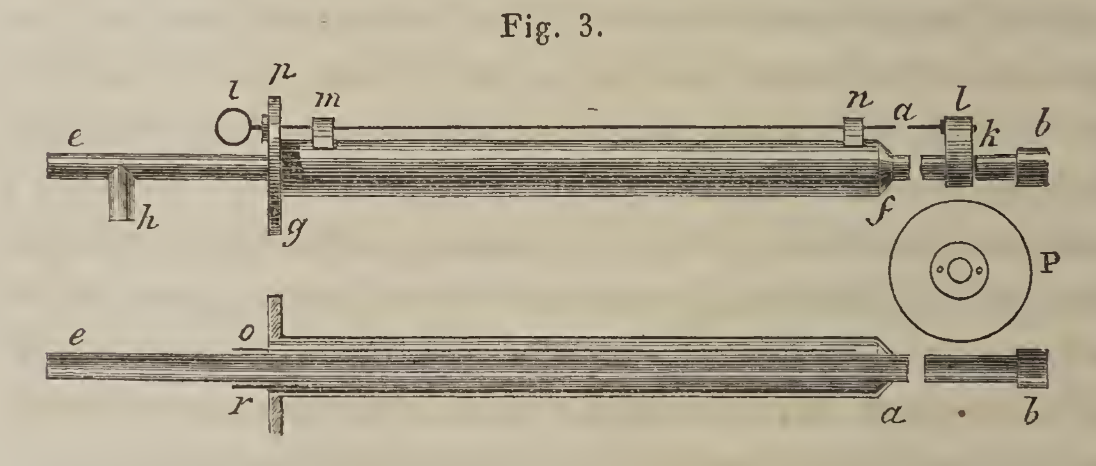
Pour le jaugeage qui a été fait avec de l'eau, le gazomètre a été placé sur un plan horizontal. Le tube droit *a* est poussé jusqu'à ce qu'il touche le fond du flacon afin

de pouvoir lui donner la même position pendant la mesure du gaz. Lorsque le gazomètre est rempli d'eau, on bouche l'ouverture supérieure du tube *a* avec un peu de cire, afin qu'il reste plein d'eau tandis que le flacon se vide; cette précaution a pour résultat d'atteindre des conditions identiques à celles qui ont lieu lorsqu'on mesure le gaz expulsé du gazomètre pour l'analyse; le volume de gaz que renferme ce tube vient en déduction de celui du gazomètre.

Quinze points de jaugeage ont été déterminés de cette manière; le parallélisme des parois du flacon entre ceux-ci m'a paru suffisant pour permettre de déterminer les points intermédiaires par interpolation.

La *fig.* 3 représente le tube de prise des gaz. Il se compose d'un corps cylindrique en platine *ab*, ayant 10 millimètres de diamètre sur 700 de longueur; il porte, dans le sens de sa longueur, une rainure ayant quelques dixièmes de millimètre d'ouverture; le bout *b* est fermé par un manchon de platine; l'extrémité *a* est soudée à un tube en cuivre *ae*, qui traverse un réfrigérant de Liebig portant deux tubulures *o* et *r* pour l'entrée et la sortie de l'eau (¹),

Fig. 3.



Le tube *ae* est ouvert en *e* et porte une tubulure *h*. L'aspiration a lieu par la rainure du tube en platine.

(¹) Dans la plupart des cas le tube en platine pourra être remplacé, sans inconvénients, par un tube en cuivre ou même en fer; l'emploi du platine n'est nécessaire que lorsqu'on prend des gaz à une température assez élevée pour provoquer l'oxydation des métaux autres que le platine.

Comme cette rainure est souvent obstruée par du noir de fumée, ce qui occasionne des irrégularités dans l'aspiration et amène de fréquentes interruptions, j'ai adapté à l'appareil une tringle mobile *ik* portant à son extrémité *k* une lame de platine soutenue par le cylindre *k*, et s'engageant dans la rainure. Cette tringle passe par deux supports *m* et *n*, soudés au réfrigérant, ainsi que par le disque *p* : ce disque sert au maintien du mastic pour la jonction entre l'appareil et les parois des murs de la chaudière. Afin de soustraire l'appareil à l'action de l'air extérieur pendant la prise des gaz, la tringle *nm* passe dans une rondelle de caoutchouc serrée sur le disque *o* ; au moyen de l'anneau qui termine la tringle on la fait glisser dans la rainure, pour la décrasser, sans nuire à la marche de l'appareil.

Dans les premières expériences que j'ai faites, j'ai employé comme appareils d'aspiration deux gazomètres de la capacité de 50 litres chacun et faisant, alternativement, fonction d'aspirateurs. Mais mes expériences exigeant l'aspiration de plusieurs mètres cubes de gaz en quelques heures, la manœuvre était très-absorbante ; je les ai remplacés par un appareil à aspiration continue d'une disposition facile et qui est très-utile pour des expériences de longue durée.

La partie A (*fig.* 1, p. 74) représente, vue de face, toute la disposition pour les prises de gaz. Le tube d'aspiration est introduit dans l'ouverture réservée à cet effet dans la maçonnerie ; la partie *ab* (*fig.* 3, p. 76) plonge dans le canal des gaz de la combustion.

Le bout *e* est mis en communication avec le tuyau de plomb V (*fig.* 1, p. 74) au moyen d'un tube en caoutchouc ; ce tuyau est soudé sur un autre tuyau, également en plomb, YZ. En ouvrant le robinet Y, l'eau afflue d'un réservoir élevé et s'écoule en Z. En réglant convenablement les deux robinets Y et Z, on obtient dans le tuyau V et, par

conséquent, dans l'appareil *eab* (*fig.* 3, p. 76) une aspiration dont la puissance dépend de la longueur du tube YZ et de la quantité d'eau qui arrive en Y. Le gaz, aspiré en VX, est entraîné par l'eau dans une cuve Z, où l'on peut le mesurer.

La partie du tube d'aspiration *ab* (*fig.* 3, p. 76) étant plongée dans le courant des gaz, lorsque l'aspiration a lieu, la prise se fait par la rainure et sur toute la longueur de celle-ci; je dis *sur toute la longueur*, et j'y insiste, parce que l'aspiration a lieu de cette manière sur une grande section du canal. Pour obtenir ce résultat, on maintient continuellement, dans l'intérieur du tube d'aspiration, une dépression de plusieurs millimètres de mercure; l'aspiration puissante due au système employé rend cette condition facile à remplir.

La position des robinets V et X est réglée par la mesure du gaz en Z dans l'unité de temps. Dans mes expériences, le débit de gaz en Z était de 4 à 5 litres par minute.

Pendant que le gaz passe par le tube *e*, une nouvelle aspiration est produite sur son trajet au moyen de la tubulure *h*, qui communique avec celle *a* (*fig.* 2, p. 75) du gazomètre. En réglant le robinet d'écoulement *d* (*fig.* 2, p. 75) du gazomètre, on produit en *h* une aspiration qui prélève une fraction constante du gaz qui traverse le tube *ac* (*fig.* 3, p. 76); dans mes expériences cette fraction variait de $\frac{1}{250}$ à $\frac{1}{500}$.

J'ai dit déjà que mon but, en me servant de ces appareils, est d'obtenir, dans le gazomètre à mercure, un volume gazeux représentant, autant que possible, la composition chimique de la totalité des gaz qui passent dans la cheminée. Il m'a paru indispensable, pour obtenir cette moyenne, de remplir les conditions suivantes :

Prélever d'une manière continue, et pendant toute la durée d'une expérience, un volume gazeux assez considérable sur le courant qui se rend dans la cheminée;

Prélever les gaz par une section longitudinale embrassant une des grandes dimensions du canal de la cheminée;

Enfin, puiser, sur ces gaz eux-mêmes, une nouvelle quantité prise de manière à en représenter la composition moyenne.

Les travaux d'Ebelmen ont montré que, dans les hauts fourneaux, les gaz sont assez intimement mélangés; mais en examinant ceux qui se dégagent d'un foyer d'une chaudière à vapeur, on reconnaît, même à la vue, qu'ils renferment des courants gazeux qui ne sont pas homogènes; il était donc utile de donner à la prise de gaz un certain développement. D'un autre côté, il est évident que les probabilités d'arriver à une moyenne vraie augmentent avec le volume du gaz puisé. Il aurait donc fallu disposer d'un gazomètre de plusieurs mètres cubes de capacité, condition à peu près impossible à remplir, puisque les gaz ne peuvent pas être recueillis sur l'eau.

J'ai tourné la difficulté au moyen de la double prise.

Généralement je puisais environ $\frac{1}{1000}$ du volume total des gaz passant dans la cheminée et $\frac{1}{250}$ à $\frac{1}{500}$ du volume des gaz aspirés par le premier tube. Le gazomètre à mercure renfermait donc environ $\frac{1}{500000}$ des produits gazeux de la combustion de la houille, mais ce cinq-cent-millième représente très-probablement une moyenne vraie; la concordance des résultats obtenus confirme, du reste, cette supposition.

L'appareil peut fonctionner pendant plusieurs heures, ne nécessitant pas d'autre surveillance que celle des écoulements de l'eau et du mercure; dans la plupart des cas la tringle seule exige d'être manœuvrée.

Pour la mesure du gaz, le gazomètre est placé sur un plan horizontal; on pousse la tubulure *a* (*fig.* 2, p. 75) au fond du flacon, de manière à reproduire la position qu'il avait pendant le jaugeage; un thermomètre introduit dans le tube *a* indique la température du gaz au moment de

l'observation, et on calcule la pression qu'il supporte en augmentant ou en diminuant la colonne barométrique de la différence de niveau donnée par un cathétomètre entre le mercure du tube manométrique et celui du gazomètre.

Le même système d'observation donne le volume du gaz restant après la prise faite pour l'analyse.

Pour déplacer le gaz du gazomètre, j'ai employé un siphon en verre dont le débit était déterminé et qui déversait le mercure dans le flacon par le tube *a* pour l'analyse par les pesées.

L'analyse par les pesées donne directement le poids de l'acide carbonique; les gaz combustibles sont transformés en eau et en acide carbonique; j'ai transformé par le calcul ces données en vapeur de carbone et en hydrogène; je n'ai pas dosé l'oxygène, comme l'a fait Ebelmen, par la pesée du tube à combustion, et voici pourquoi.

Lorsque Ebelmen analysait des gaz qui ne renfermaient pas d'hydrogène carboné, tout gaz combustible transformé en acide carbonique pendant l'analyse ne pouvait être que de l'oxyde de carbone; dans ce cas, le procédé d'Ebelmen est irréprochable; mais il n'en est plus de même lorsqu'on a affaire à des hydrocarbures.

Pour doser l'oxygène, Ebelmen fait passer les gaz, dépouillés de leur acide carbonique, dans un tube renfermant du cuivre métallique chauffé au rouge, puis sur une couche d'oxyde de cuivre; il est évident que, à la sortie de ce tube, le gaz sera privé d'oxygène, ce corps s'étant fixé sur le cuivre métallique, et que, d'un autre côté, l'hydrogène et l'oxyde de carbone ou bien l'hydrocarbure se seront oxydés, dans la seconde moitié du tube, en eau et en acide carbonique. Le tube à combustion ayant été pesé avant et après l'opération, il suffit, d'après Ebelmen, de calculer l'oxygène consommé par la formation de l'eau et de l'acide carbonique et d'y ajouter l'augmentation de poids du tube lui-même pour trouver la totalité de l'oxygène contenu dans le gaz;

ce procédé a l'avantage de donner, du même coup, l'analyse complète du gaz. Malheureusement il n'est pas applicable dès que les gaz à analyser renferment des hydrocarbures.

L'acide carbonique formé, s'il provient de l'oxyde de carbone, a consommé 36 pour 100 de son poids d'oxygène; si, au contraire, il s'est produit aux dépens des éléments d'un hydrocarbure, il en a consommé 72,8 pour 100; il en résulte, dans ce dernier cas, que la quantité calculée est au-dessous de la réalité; enfin, dans les produits gazeux de la combustion de la houille qui renferment à la fois de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures, le résultat obtenu ne peut être qu'erroné.

J'ai substitué au dosage de l'oxygène par les pesées, qui n'est pas exact, la déterminatisn de ce corps par les procédés eudiométriques; je dosais en même temps l'acide carbonique, comme contrôle des nombres obtenus dans l'analyse par pesées.

ANALYSES.

La houille qui a été brûlée durant ces essais provenait de la mine de Ronchamp (Haute-Saône). Elle renfermait en nombres ronds [1] :

Cendres.	21,0
Carbone.	70,0
Hydrogène.	4,0
Oxygène.	4,0
Azote.	1,0
	100,0

C'est sur cette donnée, comparée à la composition de

(1) Les analyses plus détaillées de la houille se trouveront dans les recherches que j'ai faites avec mon ami M. Meunier, sur la chaleur de combustion et la composition élémentaire des houilles.

produits gazeux de la combustion, que j'ai calculé la perte provenant du dégagement des gaz combustibles, en prenant pour unité la quantité de 1 kilogramme de houille.

Les volumes gazeux sont tous réduits à zéro et à 760 millimètres de pression barométrique.

Pour connaître le volume d'air, à zéro et à 760 millimètres, aspiré sous la grille, je me suis servi de la formule

$$V' = \frac{3,66}{1,966(v+v')} - \frac{xv'}{200} + \frac{k}{0,178},$$

dans laquelle :

x représente la valeur du terme $\frac{3,66c}{1,966(v+v')}$,

c la quantité, en grammes, de carbone contenu dans 1 kilogramme de houille;

h la quantité, en grammes, d'hydrogène de la houille;

v et v' les volumes respectifs d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

$\frac{h}{0,178}$ est la quantité d'oxygène disparu par la combustion de l'hydrogène.

Cette formule ne conduit pas à un résultat complétement exact. Le carbone des hydrocarbures est négligé; il faudrait le déduire du carbone primitivement renfermé dans la houille. Puis il faudrait ajouter à l'azote de l'air, celui de la houille, qui, pour 1 kilogramme, correspond à 8 litres. Ce sont des corrections que j'ai cru pouvoir négliger comme étant de trop peu d'importance. Du reste, il faudrait même savoir, pour les hydrocarbures, à quel état de condensation s'y trouvent les éléments.

Dans ces analyses, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et l'oxygène ont été dosés par les méthodes de Bunsen au moyen des balles de potasse, de chlorure cuivreux et de pyrogallate. La méthode des pesées d'Ebelmen était employée pour doser une seconde fois l'acide carbonique, en

même temps que le carbone et l'hydrogène des gaz combustibles.

Ne connaissant ni la composition ni la condensation des hydrocabures, j'ai calculé le carbone en vapeur, en lui attribuant, comme à l'hydrogène, le volume de l'atome, sans condensation [1].

---

[1] Les gaz recueillis renferment de l'acétylène lorsque la combustion a été faite avec peu d'air; on y trouve aussi dans ce cas des composés cyaniques.

NUMÉRO D'ORDRE DE L'ANALYSE.	AIR EN EXCÈS POUR 100.	COMPOSITION DES GAZ en centièmes.						PAR KILOGRAMME DE HOUILLE.								HOUILLE CONSOMMÉE PAR HEURE et par décimètre carré de grille.	QUANTITÉS DE HOUILLE par charge.	FRÉQUENCE des CHARGES.
					GAZ COMBUSTIBLES.			CARBONE						HYDROGÈNE.				
								A L'ÉTAT D'OXYDE.		A L'ÉTAT D'HYDROCARBURE.		TOTAL.						
		Azote.	Acide carbonique.	Oxygène.	Oxyde de carbone.	Vapeur de carbone	Hydrogène.	Quantités.	Centièmes du carbone.	Quantités.	Centièmes du carbone.	Quantités.	Centièmes du carbone.	Quantités.	Centièmes de l'hydrogène.			
								gr		gr		gr		gr		kg	kg	
12	6,66	80,38	14,87	1,41	0,84	1,15	1,35	36,3	5,1	96,3	13,7	133,6	18,8	9,5	23,7	0,400	7	Toutes les 5 minutes.
11	10,47	80,60	14,16	2,18	0,97	0,98	1,11	42,4	6,05	87,7	12,5	130,1	18,55	7,4	18,5	0,470	14	» 8 »
9	13,32	80,66	14,63	2,80	0,86	0,49	0,56	38,6	5,5	44,9	6,4	83,5	11,9	4,2	10,5(?)	0,470	7	» 4 »
13	17,61	81,52	13,34	3,77	//	0,46	0,91	//	//	//	//	48,1	6,8	7,8	19,5	0,400	7	» 5 »
14	20,94	80,23	13,43	4,42	0,24	0,32	1,41	12,4	1,7	32,1	4,6	44,5	6,3	9,6	24,5	0,400	14	» 10 »
6	25,09	79,92	13,46	5,27	//	0,52	1,08	//	//	//	//	53,6	7,65	8,7	21,7	//	//	» // »
8	26,18	80,34	12,89	5,53	//	0,28	0,96	//	//	//	//	32,5	4,64	8,9	22,3	0,230	7	» 8 »
4	26,32	78,75	13,80	5,53	//	0,86	1,06	//	//	//	//	87,0	12,40	8,3	20,6	//	//	» // »
10	42,84	79,76	10,87	8,99	//	0,19	0,19	//	//	//	//	26,7	3,10	2,2	6,3	0,925	7	» 2 »
5	51,42	79,88	8,62	10,83	//	0,14	0,53	//	//	//	//	22,5	3,2	7,1	17,7	0,450	//	» // »
7	53,78	79,86	8,23	11,35	//	0,04	0,52	//	//	//	//	6,75	0,9	7,2	18,1	0,166	6	» 10 »

Les expériences 6 et 4 ont été entreprises pour comparer deux combustions faites, l'une en maintenant la couche de houille très-épaisse sur la grille : c'est l'expérience marquée n° 4; et l'autre, n° 6, en ne donnant, au contraire, à la couche de houille que l'épaisseur strictement nécessaire à l'entretien de la combustion.

Avant de chercher à tirer des conclusions des résultats analytiques, il faut rechercher quelles peuvent être les erreurs commises dans les dosages.

Le dosage de l'acide carbonique ne peut pas être erroné; il a été contrôlé, dans chaque analyse, par deux opérations distinctes, faites par deux méthodes différentes.

Quant à l'oxygène et à l'oxyde de carbone, la méthode employée, avec toutes les précautions indiquées dans l'excellent ouvrage de Bunsen : *Méthodes gazométriques*, conduit à des résultats exacts.

Restent l'hydrogène et la vapeur d'eau. Ces deux corps se trouvent, dans les gaz analysés, en quantités si minimes qu'un défaut dans l'analyse peut, à la vérité, causer des erreurs qui ne sont pas sans importance.

Dans le but de déterminer la limite des erreurs, j'ai fait plusieurs opérations successives sur de l'air ordinaire, qui traversait les appareils d'analyse, afin de constater leur augmentation de poids.

Quoique j'eusse pris pour chacune de ces opérations les mêmes précautions, les résultats obtenus n'ont pas toujours été concordants : quelquefois les tubes d'absorption n'augmentaient pas de poids; d'autres fois, au contraire, il y avait une augmentation de poids de plus de 1 milligramme, surtout dans le tube à eau.

En somme, je suis porté à croire que les nombres trouvés sont exagérés pour l'hydrogène et le sont moins pour la vapeur de carbone.

Je n'ai pas voulu apporter cette correction à mes résultats, préférant les laisser tels que je les ai obtenus.

Un fait qui frappe dans l'examen des analyses actuelles, c'est la quantité d'hydrogène qui échappe à la combustion et la permanence de ces gaz dans tous les mélanges gazeux qui ont été analysés.

A ceux qui concevraient des doutes sur ce résultat, je pourrais opposer les analyses d'Ebelmen et celles de M. Debette (citées par M. Combes). En effet, quelques-unes de leurs analyses indiquent des quantités d'hydrogène encore plus considérables, ce qui doit être, du reste, puisque les prises de gaz n'ont porté, dans ce cas-là, que sur des produits de la combustion riches en hydrogène.

De deux analyses d'Ebelmen, l'une porte l'hydrogène à 3,04 pour 100, l'oxyde de carbone à 7,52 pour 100; et la seconde, l'hydrogène à 0,86 pour 100, l'oxyde de carbone à 4,25 pour 100.

Les analyses de M. Debette, les plus caractéristiques sous ce rapport, sont les suivantes :

	2	6	7
Acide carbonique.....	12,97	8,61	7,73
Oxyde de carbone.....	0,75	0,47	0,01
Oxygène............	6,30	13,80	14,27
Hydrogène..........	0,58	1,14	1,63
Azote..............	79,40	75,98	76,36

On y voit l'hydrogène monter à 1,63 pour 100, tandis que le même gaz est à peu près exempt d'oxyde de carbone.

Cette concordance dans les résultats que montrent, pour l'hydrogène, les analyses d'Ebelmen, de M. Debette et les miennes n'est pas encore une preuve de la réalité de l'existence de l'hydrogène dans des proportions aussi considérables, car les causes qui ont pu fausser mes analyses, ont certainement aussi influencé celles de ces deux expérimentateurs.

Il ne faudrait pas tirer de ces résultats analytiques des conclusions trop générales. Celles-ci ne peuvent évidemment

s'appliquer qu'au système de grille employé dans ces expériences, et qui est conforme à celui qui a été adopté généralement.

En étudiant le tableau qui précède on voit que la présence de l'oxyde de carbone dans les produits gazeux de la combustion n'a pas pu être évitée complétement, même en employant un excès d'air atteignant 50 pour 100 des produits gazeux.

Il en est de même de la vapeur de carbone ou des hydrocarbures.

La quantité des gaz combustibles augmente très-régulièrement, en raison inverse de l'excès d'air.

En brûlant 1 kilogramme de houille avec une alimentation d'air de 8 à 9 mètres cubes, les gaz combustibles renferment des quantités de carbone qui varient entre 6 et 18 pour 100 du carbone total de la houille. Avec 10 à 12 mètres cubes d'air, la quantité se réduit de 4 à 7 pour 100.

Enfin, avec des quantités d'air supérieures à 12 mètres cubes, les pertes en gaz combustibles se réduisent encore et varient entre 0,9 et 4 pour 100.

La quantité 0,9 me paraît être une limite extrême, parce qu'elle n'a été obtenue qu'en diminuant beaucoup celle de la houille brûlée sur la surface de la grille.

On voit aussi qu'en faisant usage de charges ne dépassant pas 7 kilogrammes, on peut, sans inconvénient, augmenter de $0^{kg},50$ à 1 kilogramme la quantité de houille brûlée par heure et par décimètre carré de grille, pourvu que l'on donne une alimentation d'air suffisante.

Bien plus, une consommation vive sur la grille, avec la consommation de 1 kilogramme de houille par heure et par décimètre carré, donne fort peu de gaz combustibles. L'analyse n° 10 nous montre que la perte en carbone a été réduite dans ce cas à 3 pour 100, et celle de l'hydrogène à 6 pour 100. La diminution des gaz combustibles dans ces conditions est fort explicable.

En effet, avec une combustion aussi vive, faite en présence d'un excès d'air considérable (42,8 pour 100), les parois des canaux, toute la maçonnerie intérieure de la chaudière, sont portées à une très-haute température (le tube de prise de gaz est devenu rouge pendant cette expérience), et la combustion des gaz combustibles peut se continuer pendant un certain parcours des gaz [1].

Il résulte donc de ces expériences qu'on arrive au minimum des gaz combustibles dans les produits gazeux de la combustion :

1° En donnant une alimentation d'air suffisante, dépassant 10 mètres cubes par kilogramme de houille : les pertes, qui sont très-grandes lorsque le volume d'air ne dépasse pas 8 mètres cubes, peuvent être réduites à 3 pour 100 avec 15 mètres cubes ;

2° En augmentant la fréquence des charges et en diminuant leur poids : en faisant varier le poids des charges du simple au double, sans atteindre les quantités qui sont quelquefois introduites par les mauvais chauffeurs, on peut arriver à une différence de 6 pour 100 sur la totalité du carbone de la houille ;

3° En maintenant sur la grille la houille en couches peu épaisses : les deux expériences donnent 5 pour 100 de différence sur le carbone ; on évite de cette manière en grande partie la formation de l'oxyde de carbone. Ce gaz ne prend pas naissance comme les hydrocarbures ; ce n'est que par l'action de l'acide carbonique formé sur le carbone porté au rouge, qu'il se développe ; et, en diminuant la hauteur des matières incandescentes, on diminue aussi le contact de l'acide carbonique formé avec elles.

Qu'il me soit permis de faire remarquer que je ne suis

---

[1] On peut même craindre que la combustion de l'hydrogène ne soit faite dans le tube, puisqu'il était porté au rouge ; circonstance qui fausserait l'analyse.

pas d'accord avec les auteurs qui ont traité de la composition des produits gazeux de la combustion sur les foyers des chaudières à vapeur. Ils avaient cru pouvoir conclure de leurs expériences que les pertes en gaz combustibles sont négligeables. Or, c'est ce qu'on n'est certainement pas autorisé à dire lorsqu'on voit que ces pertes, avec des alimentations d'air assez considérables, peuvent varier de 2 à 6 pour 100, suivant les soins donnés au foyer, et s'élever à 10 pour 100 lorsque le volume de l'air aspiré s'approche de la quantité théorique nécessaire à la combustion de la houille.

Des expériences faites sur de la houille provenant du bassin de Saarbrück ont fourni des résultats analogues à ceux obtenus avec la houille de Ronchamp [1].

La houille de Saarbrück produit, à conditions égales, plus de gaz combustibles et surtout d'oxyde de carbone que celle de Ronchamp. Il faut, pour la combustion de cette houille, une alimentation d'air un peu plus considérable que pour la houille de Ronchamp. Pour l'hydrogène, c'est l'inverse qui se présente.

---

[1] Les analyses des gaz provenant de la combustion de la houille de Saarbrück ont été faites avec la collaboration de mon ami M. Meunier.

Analyse des produits gazeux de la combustion de la houille de Saarbrück.

PROVENANCE de la HOUILLE.	AIR EN EXCÈS.	COMPOSITION DES GAZ en centièmes. Azote.	Acide carbonique.	Oxygène.	GAZ COMBUSTIBLES. Oxyde de carbone.	Vapeur de carbone.	Hydrogène.	PAR KILOGRAMME DE HOUILLE. CARBONE. A L'ÉTAT D'OXYDE. Quantités.	Centièmes du carbone.	A L'ÉTAT D'HYDROCARBURE. Quantités.	Centièmes du carbone.	TOTAL. Quantités.	Centièmes du carbone.	HYDROGÈNE. Quantités.	Centièmes.	HOUILLE CONSOMMÉE PAR HEURE et par décimètre carré de grille.
Friedrichsthal.	21,85	80,09	13,75	4,59	"	0,71	0,86	"	"	"	"	74,18 gr	10,6	7,45 gr	18,48	0,500 kg
Id.......	35,29	80,72	11,30	7,43	"	0,29	0,26	"	"	"	"	33,6	4,8	2,5	6,2	"
Duttweiler....	23,75	80,88	12,88	5,00	0,41	0,30	0,53	18,9 gr	2,7	31,7 gr	4,5	50,6	7,2	4,6	11,6	"
Louisenthal. ..	36,17	80,44	11,91	6,67	0,65	0,18	0,15	33,10	4,6	21,0	2,9	54,0	7,5	1,4	3,6	"
Altenwald....	16,06	80,75	13,80	3,38	0,60	0,92	0,55	25,9	3,6	91,0	12,6	116,9	16,2	4,5	11,2	"
Heinitz.......	20,27	80,30	13,28	4,26	1,19	0,30	0,67	40,0	5,5	32,0	4,4	72,0	10,0	6,0	15,0	"

Outre les gaz combustibles, les produits gazeux de la combustion de la houille renferment du carbone à l'état de noir de fumée. Le dosage de ce corps dans une quantité connue de gaz est assez difficile. J'y suis parvenu en me servant d'un tube en verre semblable à ceux que l'on emploie pour l'analyse élémentaire organique; le tube était rempli d'amiante, retenue à la partie médiane du tube par deux spirales en cuivre. Le gros bout du tube était plongé dans le canal conduisant la fumée du foyer, et la partie effilée communiquait avec un aspirateur. De cette manière le volume du gaz aspiré était donné par celui de l'eau déplacée par le gazomètre; le noir de fumée restait complétement fixé sur l'amiante dont les dernières sections sont restées parfaitement blanches; le noir de fumée avait été complétement retenu sur une profondeur de quelques centimètres seulement. Lorsque le volume voulu de gaz avait traversé le tube, on plaçait ce dernier sur une grille à analyse, et on le portait au rouge en y faisant passer un courant d'oxygène. Le poids de l'acide carbonique obtenu servait à déterminer celui du noir de fumée.

I. 86 litres de gaz (corrigé) ont produit 0,070 d'acide carbonique correspondant à 0,019 de carbone.

Composition du gaz.

Acide carbonique....	8,5
Excès d'air.........	53,4
Résidu............	38,1
	100,0

II. 57 litres de gaz (corrigé) ont produit 0,205 d'acide carbonique correspondant à 0,055 de carbone.

Composition du gaz.

Acide carbonique....	14,8
Excès d'air.........	6,7
Résidu............	78,5
	100,0

III. 50 litres de gaz (corrigé) ont produit 0,283 d'acide carbonique correspondant à 0,077 de carbone.

Composition du gaz.

Acide carbonique....	12,8
Excès d'air.........	28,5
Résidu.............	58,7
	100,0

I. Expérience faite à dessein avec un grand excès d'air (houille de Ronchamp).

II. Expérience faite avec très-peu d'air en excès (houille de Ronchamp).

III. Expérience faite sur la houille de Saarbrück.

Il résulte de ces essais que les pertes dues à la formation du noir de fumé sont très-peu importantes et qu'en admettant $\frac{1}{2}$ pour 100 du carbone de la houille, lorsque l'alimentation d'air est suffisante, sans être exagérée, on prend une moyenne probable. La houille de Saarbrück en fournit un peu plus que celle de Ronchamp.

En résumé, on voit que le dégagement des gaz combustibles, accompagné de la formation du noir de fumée, est très-variable: très-considérable lorsque l'alimentation d'air est insuffisante et que les produits gazeux de la combustion contiennent beaucoup moins de 30 pour 100 d'air en excès, il se réduit à 2 ou 3 centièmes du carbone contenu dans la houille, lorsque l'alimentation d'air est suffisante, et que les gaz combustibles renferment 30 centièmes et au-dessus d'air en excès.

Quant au noir de fumée, la quantité qu'en renferment les produits gazeux de la combustion de la houille est si minime, qu'il est peu probable que des foyers spéciaux puissent produire une économie de combustible par suite de leur fumivorité.

EXPÉRIENCES SUR UNE MÉTHODE PRATIQUE D'ANALYSE DES GAZ.

Lorsqu'on veut doser les gaz combustibles dans les produits gazeux de la combustion de la houille, il est indispensable de recueillir les gaz sur le mercure. L'eau doit être rigoureusement proscrite, parce que la diffusion dans l'eau est loin d'être la même pour les gaz qui composent ces mélanges.

Il en résulte qu'en mettant un mélange gazeux renfermant ces gaz en contact avec une grande quantité d'eau, les gaz combustibles, qui ne s'y rencontrent qu'en petites quantités, ne tarderont pas à disparaître, en même temps que l'acide carbonique diminue considérablement.

Si, au contraire, on ne veut connaître que le volume d'air ayant servi à la combustion, on peut se servir de l'analyse des gaz recueillis sur l'eau, en négligeant l'acide carbonique.

On doit à M. H. Sainte-Claire Deville un petit appareil dont cet habile chimiste s'est servi pour étudier la composition des différentes couches concentriques de la flamme.

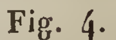
Les recherches que j'ai faites sur l'emploi de l'eau ont été exécutées sur des gaz puisés par le système de M. H. Sainte-Claire Deville.

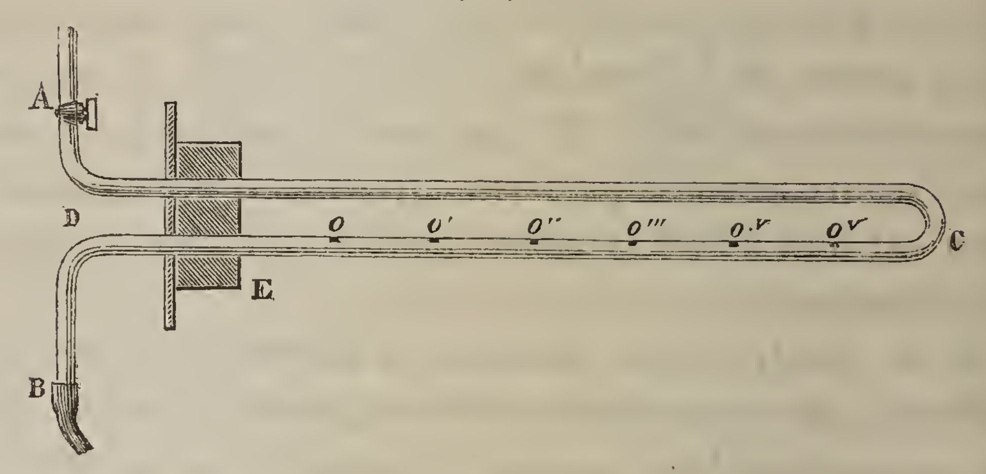
Cette méthode permet, en effet, de les prélever pendant un temps très-long, condition indispensable pour obtenir une moyenne vraie.

L'appareil dont j'ai fait usage se compose d'un tube en cuivre de 6 à 8 millimètres de diamètre intérieur, et recourbé en U.

La longueur CD embrasse à peu près la section complète du canal de conduite de la fumée; toute la partie EC, qui porte les ouvertures o, o', o'',..., plonge dans les produits gazeux de la combustion; ces ouvertures o, o', o'',... sont des fentes étroites faites au moyen d'un trait de scie et ser-

vent à l'aspiration du gaz. Il suffit de produire une aspiration dans l'intérieur du tube ACD, pour que les différentes


Fig. 4.



ouvertures o, o', o'',... livrent, dans l'intérieur de ce tube, passage au gaz qui les baigne.

mn est un disque en cuivre au moyen duquel on lute le système contre la paroi de la chaudière.

Pour mettre l'appareil en fonction, on ouvre le robinet A; l'eau traverse le tube ACD; un tube en caoutchouc la conduit dans un gazomètre, d'une capacité de 50 litres, rempli d'eau; dans le premier moment, de l'eau s'échappe par les fentes o, o', o'',...; mais, comme le gazomètre est placé plus bas que le tube ACB, le tube DB fait l'office de siphon; et, en réglant convenablement le robinet A, l'aspiration a lieu en o, o', o'',..., et le gaz vient se dégager dans le gazomètre. On peut faire durer la prise de gaz pendant une demi-heure sans avoir à surveiller l'appareil, et l'on obtient, de cette manière, un mélange gazeux dont l'analyse peut conduire à la composition des produits de la combustion.

Les résultats du calcul ne sont cependant pas tout à fait exacts; mais une fois qu'on a déterminé, par un travail préparatoire, les perturbations apportées dans la composition des gaz par le contact de l'eau, on arrive à pouvoir évaluer approximativement le volume d'air aspiré sous la grille.

On se borne, dans ce cas, au dosage de l'oxygène; ce dosage, fait au moyen du gaz nitreux sur l'eau, peut être achevé en quelques minutes, de sorte que la détermination de la quantité d'air que traverse la grille devient facile et peut être répétée un grand nombre de fois dans la même journée.

Malgré la grande quantité d'eau employée pour la prise de gaz et malgré le coefficient d'absorption très-élevé de l'acide carbonique, ce gaz ne disparaît pas complétement.

Les analyses suivantes ont été faites sur la cuve à mercure avec des gaz recueillis dans le gazomètre à eau :

	Nº 1.	Nº 2.	Nº 3.	Nº 4.	Nº 5.
Azote..........	87,18	87,60	86,60	85,78	84,31
Acide carboniqne.	7,16	5,27	3,33	5,63	3,77
Oxygène........	4,66	7,16	9,86	8,58	11,92
Total.......	99,00	100,03	99,79	99,99	100,00

J'ai fait une analyse complète du nº 3, qui montre que les gaz combustibles ont complétement disparu; en effet, il ne s'est pas formé d'acide carbonique pendant l'explosion avec du gaz de la pile.

Voici les données de cette analyse :

	Volume observé.	Pression.	Température.	Volume corrigé.
Volume initial humide......	167,6	323,3	15°,4	51,29
Après la balle de potasse....	160,9	329,7	16,2	49,58
Avec le gaz de la pile.......	209,3	359,1	19,2	70,20
Après l'explosion..........	165,8	315,5	18,1	49,87
Après la balle de potasse....	161,3	327,0	17,8	49,53
Après la balle de pyrogallate.	147,3	319,4	17,7	44,19

Volume initial..........	51,29
Contraction...........	0,00
Acide carbonique formé..	0,05

En négligeant l'acide carbonique dans les cinq analyses précédentes, on arrive aux résultats suivants :

Azote......	94,98	92,49	89,1	90,99	87,52
Oxygène....	5,02	7,51	10,9	9,01	12,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

c'est-à-dire que l'excès d'azote diminue à mesure que la quantité d'oxygène augmente, ou, ce qui revient au même, à mesure que la quantité d'acide carbonique diminue.

C'est un effet du coefficient d'absorption élevé de l'acide carbonique ; plus le mélange gazeux est riche en acide carbonique, plus il diminue de volume par son contact avec l'eau.

Cet essai est des plus simples ; il est achevé en quelques minutes ; il donne des résultats suffisamment exacts pour des recherches industrielles, et il peut être abandonné aux mains d'un homme dépourvu de toute notion scientifique.

Pour comparer la méthode au gaz nitreux avec celle au pyrogallate, des analyses comparatives ont été faites par les deux méthodes, sur le même gaz, pendant une durée de treize jours.

Le dosage au pyrogallate a été fait sur une cuve à mercure, en prenant les précautions voulues, et celui au gaz nitreux, sur la cuve à eau.

	Oxygène	
Dates.	par gaz nitreux.	par pyrogallate.
17 janvier.........	5,6	5,5
18 »	4,9	4,9
19 »	6,0	5,8
20 »	4,7	4,6
21 »	5,8	5,7
22 »	6,1	6,3
23 »	6,2	6,3
24 »	6,3	6,1
25 »	5,7	5,6
26 »	6,5	6,7
27 »	5,2	5,5
28 »	6,1	6,0
29 »	6,2	6,0
30 »	6,0	5,8

On voit par ces expériences que, si l'on peut disposer d'un robinet d'eau courante, il est possible, sans installation difficile ou coûteuse et sans recourir à une main exercée aux manipulations chimiques, en suivant seulement les indications ci-dessus, d'arriver à la mesure de l'air aspiré sous la grille des foyers.

Cette détermination, qui est probablement plus exacte et qui offre plus de garantie que celle faite par l'anémomètre, offre, en outre, l'avantage de pouvoir être répétée souvent; elle pourra être utile pour l'étude des gaz de la combustion dans les différentes phases de la combustion de la houille.

Avant de terminer, il est utile que j'insiste sur les difficultés qu'il faut vaincre lorsqu'on cherche à déterminer le dégagement des gaz combustibles correspondant à différentes alimentations d'air.

Il est évident, *à priori*, qu'avec une alimentation d'air restreinte, les gaz combustibles augmenteront, tandis qu'ils diminueront dans le cas contraire.

Or il peut cependant arriver qu'une analyse de gaz présente une quantité de gaz combustible supérieure à celle d'un autre gaz renfermant moins d'oxygène libre. *Il suffit, pour que ce fait se présente, que la grille ait été mal couverte pendant l'expérience;* dans certains moments, lorsque la charge est fraîche, les gaz qui se dégagent sont pauvres en oxygène, riches en gaz combustibles; tandis que, dans les mêmes moments, d'autres gaz riches en oxygène traversent les vides et viennent se mélanger aux premiers à une distance assez grande de la grille pour que la combustion ne puisse plus avoir lieu.

Cette cause de perturbation a été éloignée dans mes expériences, en faisant des chargements de houille très-réguliers, pesés et introduits à heure fixe, et en ayant soin d'étaler la houille sur toute la surface de la grille (du moins chaque fois que la quantité de houille employée le permettait).

La concordance des nombres que j'ai obtenus et la diminution des gaz combustibles proportionnellement à l'augmentation de l'air employé en excès montrent que, dans ces expériences, je me suis mis à l'abri d'erreurs de ce genre.

Si j'insiste sur cet objet, c'est dans le but d'éviter, aux expérimentateurs qui seraient tentés de répéter ces expériences ou de les continuer, des mécomptes à l'abri desquels je n'ai pu me mettre moi-même qu'après une certaine habitude dans ce genre de manipulations.

THÉORIE DE LA FORMATION DE LA FUMÉE.

Tout le monde sait que le carbone pur, en brûlant même en présence d'une insuffisante quantité d'air, ne produit jamais de fumée. Le charbon de bois, le coke n'en produisent point ; les corps hydrocarburés, au contraire, répandent de la fumée dès qu'ils sont brûlés en présence d'une quantité d'air insuffisante; quelques-uns même ne peuvent pas être allumés sans production de flamme fuligineuse.

On a dit, dans certains ouvrages de chimie, que la production de la fumée, et par conséquent du noir de fumée, a lieu de la manière suivante : un hydrocarbure étant allumé et ayant pris feu, l'hydrogène, corps le plus combustible, s'oxyde d'abord, et, s'il ne reste plus assez d'oxygène pour la combustion du carbone, celui-ci se précipite à l'état de noir de fumée; de là, production de fumée. Il est à peine besoin d'insister sur le peu de valeur de cette explication, qui, je me hâte de le dire, n'a jamais été présentée que comme une hypothèse. En effet, lorsqu'on allume un hydrocarbure, en d'autres termes, lorsqu'on communique à des molécules le premier ébranlement qui doit amener une oxydation de toute la substance, on ne peut pas considérer l'hydrocarbure comme un simple mélange d'hydrogène et

de carbone; de plus, en disant que l'hydrogène est un corps plus combustible que le carbone, on bâtit une seconde hypothèse, car l'hydrocarbure renferme de la vapeur de carbone, et nous ne savons rien sur la plus ou moins grande combustibilité de la vapeur de carbone; c'est donc la question résolue par la question elle-même, que l'explication qui a été adoptée par quelques auteurs : on avait constaté un dépôt, une séparation de carbone, et on énonçait simplement ce fait.

Les travaux de M. H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation, et ceux de M. Berthelot sur l'action de la chaleur sur les hydrocarbures me permettront de chercher, à l'aide de nouvelles données, à jeter du jour sur une question restée obscure.

M. H. Sainte-Claire Deville a montré que, lorsqu'un gaz composé est porté à une température suffisamment élevée, les éléments qui le composent se séparent; vient-on à refroidir brusquement le mélange résultant de cette dissociation, on retrouve dans les gaz froids un simple mélange à la place du composé primitif. Si, au contraire, le refroidissement est lent, les éléments se recombinent en reproduisant la substance primitive. Telle est la première observation sur laquelle je m'appuierai.

D'un autre côté, M. Berthelot a montré que, en soumettant à l'action d'une température élevée certains corps composés, et notamment des hydrocarbures, il peut se former de nouveaux composés aux dépens des éléments du premier, et que cette décomposition peut être accompagnée de dépôt de charbon.

Une fois ces deux séries de faits reconnues, la question théorique de la formation du noir de fumée est presque résolue. En effet, que se passe-t-il sur une grille chargée de houille? Je suppose que la grille soit couverte de houille à moitié consommée, qu'elle ne renferme plus que du coke en ignition : il ne se dégage pas de fumée. Vient-on à jeter

de la houille fraîche sur le feu, on voit aussitôt une fumée noire couvrir la masse et gagner les canaux de dégagement. Bientôt la fumée diminue et finit par disparaître, jusqu'à ce qu'une nouvelle charge vienne la renouveler.

Voici ce qui s'est passé dans ce cas. Au moment où la houille, composé hydrocarburé, est arrivée sur la matière en ignition, les hydrocarbures qu'elle renferme ont éprouvé l'action d'une haute température; il s'est même produit une distillation d'hydrocarbures. Ces vapeurs, arrivant au contact de l'air, s'allument immédiatement et consomment l'oxygène qui les entoure. Si de nouvelles quantités d'air ne viennent pas renouveler l'oxygène, il se formera une veine gazeuse qui sera emportée dans la cheminée à l'état dans lequel elle se trouvait au moment de quitter la grille, c'est-à-dire imparfaitement brûlée; de là la présence d'hydrocarbures dans les produits gazeux de la combustion de la houille. Telle est la première hypothèse qui se présente. La seconde repose sur l'observation de M. H. Sainte-Claire Deville. Au moment où les hydrocarbures se dégagent, portés à une très-haute température, ils se comportent comme un mélange de vapeur de carbone et d'hydrogène. Si une quantité d'air suffisante est offerte à ce gaz, la combustion sera complète; sinon, elle sera imparfaite et nous retombons dans le premier cas, lorsque le refroidissement est lent. Mais, s'il y a un refroidissement brusque, comme cela peut arriver par le contact avec les parois ou avec la voûte, ou même par le courant d'air froid, il se séparera du carbone à l'état de noir de fumée et il restera de l'hydrogène libre; de là la présence de l'hydrogène libre dans les produits gazeux de la combustion, ainsi que celle d'une nouvelle quantité d'hydrocarbures se reformant par ce que M. H. Sainte-Claire Deville a appelé des recompositions partielles.

Enfin, la troisième hypothèse repose sur l'observation de M. Berthelot. L'hydrocarbure, distillant de la houille et soumis à la température du foyer, se décompose; il se

forme de nouveaux composés avec dépôt de charbon, ou, en d'autres termes, formation de noir de fumée; si l'air arrive en quantités suffisantes, la combustion du tout a lieu; mais si l'air manque, le noir de fumée subsiste en même temps que le nouvel hydrocarbure formé.

C'est ainsi que se forme la fumée. Nous avons vu que c'est toujours un manque d'air qui en est, sinon la cause unique, du moins une cause nécessaire. Cette affirmation pourrait étonner, puisqu'il a été reconnu que les produits gazeux de la combustion de la houille renferment toujours un excès d'air; mais cette objection est sans fondement; en disant qu'il y a manque d'air, on ne considère qu'une veine gazeuse donnée; or les gaz qui s'échappent d'un foyer peuvent être regardés comme un ensemble de veines gazeuses circulant parallèlement, les unes riches en oxygène, les autres pauvres et même privées de ce gaz; une fois que ces différentes couches se mélangent par les mouvements du gaz autour des appareils, elles peuvent se trouver déjà assez refroidies pour que l'oxygène reste sans action sur les gaz combustibles. Ainsi, malgré la présence d'un excès d'air dans l'ensemble des produits de la combustion de la houille, il se forme de la fumée par le manque d'air dans certaines couches ou dans certaines tranches gazeuses.

Il résulte de ces considérations théoriques que, pour éviter ou diminuer la fumée, il suffirait de mélanger les gaz immédiatement après leur sortie de la grille. C'est, en effet, un résultat qui a été atteint et dont la pleine réussite trouve ici une explication naturelle. La première application conforme à ces principes a été faite par M. Hartig [1].

Le foyer de M. Hartig se composait de deux grilles établies parallèlement et séparées par un petit mur. On char-

---

[1] *Sur la combustion des houilles de Saxe.*

geait alternativement les deux grilles; les gaz se réunissaient vers le milieu, à la partie postérieure de la grille; cette disposition avait pour effet de *briser* les courants gazeux de l'une des grilles par ceux de l'autre, et par conséquent de mélanger les gaz; la fumée en était considérablement diminuée.

M. Brix [1] atténuait beaucoup la formation de la fumée et la supprimait même complétement en introduisant un peu d'air très-divisé à la suite du pont; cet air apportait de l'oxygène dans un moment où les gaz combustibles étaient encore assez chauds pour s'allumer, et produisait dans les gaz un remous très-favorable à leur mélange; mais ce moyen occasionnait une dépense de combustible.

Enfin un procédé dû à M. Thierry, consiste à injecter de la vapeur d'eau immédiatement à la suite de l'autel. La vapeur d'eau n'exerce pas d'action chimique; elle n'agit que mécaniquement et diminue ou supprime la fumée par le mélange des gaz qu'elle opère.

Voici une expérience que j'ai répétée souvent et qui a toujours produit les mêmes résultats :

Lorsqu'on introduit un tuyau métallique dans le courant gazeux, au moyen d'une ouverture faite dans la maçonnerie et à peu de distance de l'autel, voici ce qu'on observe : lorsque le tuyau est maintenu froid par un courant extérieur d'eau froide, il se dépose, à sa surface, une très-grande quantité de noir de fumée qui y persiste et dont la couche s'épaissit, jusqu'à ce qu'elle annule l'action de l'eau froide sur la surface. Si l'on supprime le courant d'eau froide en ayant soin d'incliner le tube afin de le vider complétement, le noir de fumée qui s'y était déposé, disparaît peu à peu, et, la température ayant atteint celle du milieu dans lequel il est plongé, il ne s'y forme aucun nou-

---

[1] Brix, *Sur la combustion de la houille de Prusse.*

veau dépôt. Il suffit d'y faire rentrer de l'eau froide pour qu'il se couvre de nouveau d'une couche épaisse de noir de fumée.

Après ce que nous avons dit de la formation de la fumée, ce fait est facile à expliquer : les gaz, momentanément dissociés, rencontrent une surface froide ; immédiatement le carbone, brusquement refroidi, se précipite sur cette surface ; il est dissous et transformé en acide carbonique par l'oxygène qui arrive de la grille dès qu'une température suffisante le lui permet.

DE L'INFLUENCE DU MAGNÉTISME SUR LES JETS ÉLECTRIQUES QUI SE PROPAGENT DANS LES MILIEUX GAZEUX TRÈS-RARÉFIÉS ;

Par M. A. DE LA RIVE [1].

Cette influence, dont j'avais montré l'existence sous la forme d'une rotation exercée par le pôle d'un aimant sur les jets électriques qui s'en échappent en rayonnant, est, comme on devait s'y attendre, générale, ainsi que M. Plücker l'a fait voir par plusieurs expériences remarquables. Les filets lumineux qui se manifestent dans les gaz raréfiés traversés par les décharges de l'appareil Ruhm-

(1) Ce Mémoire est la suite de celui qui a été publié en 1866 dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 437. Il avait paru, il y a quelques années, à la suite du premier dans les *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, t. XVII, 1re Partie, p. 86, et un extrait en avait été inséré dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVI, p. 674. J'avais attendu pour en demander l'impression dans les *Annales* d'y avoir fait quelques additions. D'autres occupations m'avaient empêché de poursuivre ce travail, que je vais reprendre. Mais, différentes recherches sur le même sujet ayant paru dernièrement, j'ai préféré ne pas attendre que mon travail fût achevé pour faire connaître aux lecteurs des *Annales* ce que j'avais déjà fait, il y a quelques années. (A. DE LA RIVE.)

korff, sont attirés ou repoussés par les aimants comme le seraient des courants électriques circulant dans des fils métalliques. En un mot, cette action est soumise à toutes les lois de l'électro-dynamique, avec cette différence que toutes les parties du conducteur mobile étant indépendantes les unes des autres, au lieu d'être liées entre elles comme elles le sont dans un fil rigide, elles obéissent alors complétement aux forces qui les sollicitent et prennent des positions d'équilibre qui en sont la conséquence. Il en résulte que le filet lumineux prend la forme d'une courbe magnétique; condition nécessaire pour que l'équilibre ait lieu, puisqu'alors l'action de l'aimant sur l'élément de courant est nulle, la direction de l'action étant perpendiculaire à cet élément lorsqu'il est tangent à la courbe magnétique.

Les recherches que je publie aujourd'hui sur ce sujet comprennent deux séries d'expériences : les premières, dans lesquelles l'électro-aimant d'où émane l'action magnétique est placé extérieurement au gaz raréfié, à travers lequel se propage le jet électrique; les secondes, dans lesquelles le fer doux aimanté est situé dans ce gaz lui-même.

L'un des cas les plus simples est celui dans lequel l'un des tubes dont j'ai parlé dans mes expériences précédentes, est placé soit axialement, soit équatorialement par rapport aux pôles d'un fort électro-aimant. Voici ce qu'on observe quand on a eu soin de bien raréfier le gaz qui transmet le jet électrique. La portion de ce jet soumise à l'action magnétique se condense vers les parois du tube dans la partie la plus rapprochée ou la plus éloignée des pôles magnétiques, suivant la direction du jet et le sens de l'aimantation; les stries deviennent beaucoup plus étroites et plus brillantes. Si la portion du tube placée dans le voisinage de l'électro-aimant est celle où se trouve l'électrode négative, on voit immédiatement l'espace obscur devenir lumineux et présenter des stries étroites et brillantes

comme le ferait la portion constamment lumineuse du jet qui semble s'avancer. En même temps, la photosphère bleuâtre qui entoure la boule négative se rétrécit de la moitié au moins de son épaisseur en devenant plus brillante, et l'espèce de gaîne bleuâtre qui entourait la tige métallique à l'extrémité de laquelle est l'électrode négative, disparaît complétement. Toute cette atmosphère bleuâtre se concentre sur la boule. Il semble que tous les filets gazeux, qu'on peut considérer comme autant de conducteurs de la décharge, au lieu de rayonner de tous les points de la boule et de la tige négative en se disséminant dans toute la masse gazeuse jusqu'à l'électrode positive, ne rayonnent plus, quand l'action magnétique s'exerce sur eux, que de la boule négative, en se condensant vers les parois du tube d'un côté ou de l'autre, jusqu'à la portion de leur trajet où, l'action n'étant plus sensible, ils reprennent leur position normale. Cette condensation explique pourquoi la partie du jet qui était obscure, parce que le gaz y était trop dilaté, devient lumineuse, et pourquoi celle qui était déjà lumineuse devient plus étroite, plus brillante, avec des stratifications plus serrées. L'action de l'aimant produit le même effet que produirait une augmentation locale de densité dans la matière gazeuze raréfiée. Au reste, il n'est pas nécessaire que l'action de l'aimant ait lieu exactement sur la partie obscure pour que celle-ci devienne lumineuse; elle le devient également, lors même que le magnétisme agit sur une autre portion du jet, pourvu qu'elle ne soit pas trop éloignée de l'électrode négative.

La conséquence de l'explication que nous venons de donner, facile à vérifier par l'expérience, est que la portion du gaz qui transmet la décharge doit, lorsqu'elle est soumise à l'action de l'aimant, devenir moins conductrice, et que, par conséquent, le jet électrique doit éprouver une résistance totale plus grande dans son trajet à travers l'intérieur du tube quand on approche de l'électro-aimant

une partie de ce tube, que celle qu'il éprouvait auparavant.

Ainsi le tube, de 1 mètre de longueur et de 5 centimètres de diamètre, étant rempli d'hydrogène raréfié, on obtient, en mettant l'appareil de dérivation dans le circuit [1], les résultats suivants :

Pression.	Intensité du courant dérivé.		
	Sans aimantation.	Aimantation à l'électrode positive.	Aimantation à l'électrode négative.
4mm.......	33°	30°	20°
8.........	30	30	10

Avec le tube de 50 centimètres de longueur rempli d'azote, on a :

Pression.	Intensité du courant dérivé.		
	Sans aimantation.	Aimantation à l'électrode positive.	Aimantation à l'électrode négative.
2mm.......	57°	52°	42°
4.........	37	27	17
6.........	25	20	12

Les effets sont plus marqués quand on place les tubes équatorialement entre deux armures de fer doux de l'électro-aimant, qui sont immédiatement en contact avec les parois du tube, que lorsqu'on les place axialement sur les pôles mêmes. On voit qu'il y a une augmentation de résistance bien plus grande quand le magnétisme agit sur la partie du jet voisine de l'électrode négative que lorsqu'il agit sur la partie voisine de l'électrode positive. Cette différence tient à ce que la première partie, qui, comme je l'ai démontré précédemment, est beaucoup plus conductrice,

---

(1) Il ne faut pas oublier qu'ici le courant dérivé est proportionnel au courant principal, de sorte que son intensité peut être regardée comme étant très-approximativement la mesure de celle de la décharge qui traverse le tube.

doit éprouver naturellement une diminution de sa conductibilité beaucoup plus grande par la condensation de la matière gazeuse qu'opère l'action de l'aimant, que ne peut en éprouver la seconde, où le gaz est moins raréfié. Le sens de l'aimantation n'a aucune influence sur les résultats ; il n'a d'autre effet que de soulever ou de déprimer le jet qui, quand l'aimant n'agit pas, est simplement horizontal.

Parmi les expériences que j'ai faites sur l'influence qu'exerce l'action extérieure du magnétisme sur des gaz raréfiés renfermés dans des tubes, je citerai encore celles dans lesquelles le tube est contourné en une spirale plate terminée par deux prolongements perpendiculaires au plan de la spirale et qui servent à introduire et à raréfier le gaz, ainsi qu'à y faire passer les décharges; le tube de la spirale et de ses prolongements a un peu moins de 1 centimètre de diamètre, et son développement total en a près de 80. Il faut que le gaz soit raréfié jusqu'à 2 millimètres au moins pour que les décharges passent, quand c'est de l'azote ou de l'air atmosphérique. Avec l'hydrogène, il suffit que la pression soit de 5 à 6 millimètres pour que la décharge soit transmise. Du reste, quels que soient le gaz et son degré de raréfaction, ce n'est qu'au bout de plusieurs minutes depuis qu'il est mis dans le circuit, que la décharge commence à passer. Il faut évidemment qu'il se charge longtemps d'électricité statique pour que la résistance à l'établissement du jet continu soit surmontée. Mais une fois qu'elle a été surmontée, on peut interrompre impunément le passage de la décharge sans qu'il soit nécessaire d'attendre plus d'un instant pour qu'elle recommence à être transmise dès qu'on ferme de nouveau le circuit, pourvu que l'interruption ne dépasse pas une heure ou deux. Le jet lumineux présente avec l'hydrogène, sous la pression de 5 à 6 millimètres, des stries très-fines et très-nettes d'une couleur rosée; à la pression de 2 millimètres elles deviennent beaucoup plus larges et moins

nettes; la couleur est aussi plus pâle. Il en est de même avec l'air et l'azote, mais les effets sont plus prononcés avec l'hydrogène. Une apparence remarquable que présente le jet dans l'intérieur de la spirale, c'est qu'il semble éprouver un mouvement de rotation très-prononcé, dans un sens qui paraît varier avec la direction de la décharge; mais ce dernier résultat n'est point très-constant, ce qui m'a conduit à croire que la rotation n'est qu'apparente et qu'elle est l'effet de la discontinuité des décharges qui constituent le jet, discontinuité qui produit l'illusion d'un déplacement. Ce point toutefois mérite d'être étudié de nouveau.

Pour observer l'action du magnétisme sur le jet en spirale, je place la spirale de verre entre deux pôles de l'électro-aimant, de manière que son plan soit le même que celui des deux surfaces polaires, les deux prolongements se trouvant ainsi verticaux, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de ce plan. L'aimantation, suivant son sens, ou condense le jet vers les parois intérieures du tube en spirale, ou au contraire le repousse vers les parois extérieures en le rendant très-diffus; dans le premier cas il devient très-brillant, et les stratifications y sont très-prononcées; dans le second cas elles sont peu visibles, et le jet lui-même est beaucoup plus large et très-terne. Il semble éprouver, d'une manière plus sensible encore, le mouvement de rotation dont nous avons parlé. Un fait assez curieux, c'est que dans la branche verticale du tube qui est au-dessous de la spirale et qui se trouve par conséquent entre les deux branches de l'électro-aimant, le jet se partage, sous l'influence du magnétisme, en deux filets, dont l'un se porte d'un côté du tube, l'autre de l'autre côté. De ces deux filets, l'un est très-mince et très-peu brillant comparativement à l'autre. Cette séparation provient très-probablement de ce que le courant induit de l'appareil de Ruhmkorff se compose réellement, comme nous

l'avons déjà dit, de deux courants induits successifs dirigés en sens contraire, l'un ayant beaucoup plus de tension et passant presque exclusivement à travers le gaz, tandis que l'autre est transmis très-difficilement, mais cependant passe (en très-petite proportion, il est vrai), puisque l'action de l'aimant le sépare du jet principal qui est le seul en général qu'on soit appelé à considérer dans ce genre de phénomènes, parce qu'il est de beaucoup le plus fort.

J'ai cherché à déterminer, dans le cas du tube à spirale, comme je l'avais fait avec le grand tube rectiligne, l'influence de l'aimantation sur la résistance du gaz à la transmission de la décharge, et j'ai obtenu un résultat assez curieux. Les deux pointes de platine de l'appareil de dérivation étant à 10 millimètres de distance l'une de l'autre dans l'eau distillée, j'ai obtenu un courant dérivé de 20 degrés, le tube à spirale étant rempli d'hydrogène sous la pression de 2 millimètres. La spirale a été placée verticalement entre les deux armures horizontales de l'électro-aimant qui étaient exactement en contact avec ses deux faces. Aussitôt que l'aimantation a eu lieu, le courant dérivé a été réduit à 15 degrés lorsque le jet a été repoussé et porté vers les parois extérieures de la spirale avec un mouvement de rotation apparent, et il s'est élevé au contraire à 25 degrés, lorsque le jet a été condensé vers les parois intérieures de la spirale. Cette influence du sens du courant ou de l'aimantation tiendrait-elle à la forme particulière donnée au jet ou au petit diamètre du tube comparativement à son développement en longueur? C'est encore un point à éclaircir.

Je passe maintenant au cas où le pôle magnétique est au milieu du gaz qui transmet la décharge. J'ai d'abord opéré avec un ballon sphérique de 15 centimètres de diamètre

environ, muni de quatre tubulures situées aux extrémités respectives de deux diamètres du ballon qui se coupent à angles droits. Deux tiges de fer doux cylindriques sont fixées au moyen de deux de ces tubulures dans l'intérieur du ballon, dans la direction du même diamètre, de manière que leurs extrémités intérieures soient à 8 ou 10 centimètres environ de distance l'une de l'autre, pendant que leurs extrémités extérieures ressortent de la tubulure d'à peu près 2 centimètres; ce sont ces extrémités extérieures qu'on met en contact avec les pôles d'un fort électro-aimant, pour que les extrémités intérieures deviennent ainsi deux pôles magnétiques. Les deux autres tubulures servent à introduire dans l'intérieur du ballon deux tiges métalliques isolées terminées par des boules qui sont à une distance de 10 centimètres environ l'une de l'autre, et qui servent d'électrodes au jet électrique dont la direction est ainsi équatoriale, c'est-à-dire perpendiculaire à la ligne droite qui joint les deux pôles magnétiques. Tant que les tiges de fer doux ne sont pas aimantées, le jet électrique reste parfaitement rectiligne; mais aussitôt que l'aimantation a lieu, le jet, que nous supposerons avoir une direction horizontale, prend la forme d'une demi-circonférence de cercle située au-dessus ou au-dessous de la ligne qui joint les pôles magnétiques, suivant le sens de l'aimantation ou celui de la décharge. La forme de l'arc lumineux est celle d'un demi-anneau très-aplati en même temps qu'élargi; les stries y sont très-marquées, plus qu'elles ne l'étaient dans le jet rectiligne, et sa partie extérieure est très-dentelée, surtout lorsque le gaz renferme un peu de vapeur d'alcool ou d'éther. Si le jet électrique, au lieu d'être équatorial, est axial, c'est-à-dire dirigé de l'un des pôles magnétiques à l'autre, ces deux pôles lui servant d'électrodes, il n'éprouve pas de modification sensible sous l'influence de l'aimantation.

Toutefois, si l'on fait passer la décharge entre une boule

de laiton et une boule de fer placée à l'extrémité d'une tige de fer, de manière à pouvoir être aimantée, on observe, au moment de l'aimantation, un mouvement de dépression ou d'élévation dans l'atmosphère lumineuse qui entoure la boule de fer; ce mouvement tient évidemment au changement de direction qu'éprouvent les filets électriques qui rayonnent de la boule.

Mais la meilleure manière d'étudier l'action du magnétisme dans les cas où le barreau aimanté est dans l'intérieur du gaz, consiste à se servir d'une cloche ou bocal cylindrique de 16 centimètres de diamètre, sur 20 centimètres de hauteur, dans l'axe duquel est placée une tige de fer doux de 3 centimètres de diamètre environ, dont le sommet arrondi est situé au milieu même de l'axe du cylindre. Cette tige est implantée dans un disque circulaire qui sert à fermer le bocal. Un anneau métallique de 12 centimètres de diamètre environ formé d'un fil de 3 à 4 millimètres de diamètre et ayant pour centre le sommet de la tige de fer, est situé dans un plan perpendiculaire à l'axe du bocal; cet anneau communique au moyen d'une tige recouverte d'une couche isolante, qui lui est soudée, avec l'un des pôles de l'appareil Ruhmkorff, tandis que l'autre pôle est mis en communication, extérieurement au bocal, avec l'extrémité de la tige de fer doux, qui, dans l'intérieur du bocal, est aussi recouverte d'une couche isolante, sauf à son sommet. C'est entre ce sommet et l'anneau dont il est le centre que s'échappe la décharge. Il suffit maintenant, pour aimanter la tige de fer doux, de la mettre en contact par son extrémité extérieure avec le pôle d'un électro-aimant, en ayant soin de placer entre deux une lame mince de caoutchouc pour servir de couche isolante, de façon que tout l'appareil soit bien isolé.

Le bocal cylindrique est fermé également à celle de ses deux extrémités où ne se trouve pas la tige de fer doux, et il y est muni de deux robinets, dont l'un sert à faire le vide

et à faire entrer un gaz qui est raréfié plus ou moins, et dont l'autre, construit suivant le mode de Gay-Lussac, permet d'introduire dans le ballon une quantité plus ou moins grande d'une vapeur quelconque.

J'ai fait un très-grand nombre d'expériences avec ce bocal en le remplissant successivement d'air atmosphérique, d'azote et d'hydrogène à divers degrés de raréfaction, ces gaz tantôt parfaitement secs, tantôt renfermant une proportion plus ou moins grande de vapeur, soit d'eau, soit d'alcool.

L'air atmosphérique et l'azote secs donnent des résultats presque identiques, avec cette différence que la lumière est plus vive et plus nette avec l'azote. Si l'on prend le fer doux pour électrode positive et l'anneau pour électrode négative, on voit le jet lumineux former à un certain degré de raréfaction une espèce d'enveloppe rouge-pêche autour du sommet du fer doux, et une gaîne d'un violet pâle sur un arc d'un plus ou moins grand nombre de degrés autour de l'anneau. A une pression très-faible, cette gaîne entoure l'anneau entier, tandis que le sommet du fer doux est enveloppé complétement d'une auréole rose, d'où s'échappe un jet très-court de la même nuance et ayant la forme d'une grosse virgule. On voit parfaitement, quand on aimante le fer doux, cette virgule tourner dans un sens ou dans l'autre, suivant celui de l'aimantation, avec l'auréole rose d'où elle émane. On voit également tourner la gaîne violette qui entoure l'anneau, dans le même sens que l'auréole rose, quoiqu'elles soient séparées par un espace complétement obscur. En changeant la direction des décharges, on aperçoit à l'électrode négative une enveloppe violette qui ne recouvre toute la surface du sommet de la tige de fer doux que lorsque le gaz est très-raréfié, et à l'électrode positive des points brillants séparés les uns des autres par une lueur rosée qui entoure l'anneau tout entier et d'où émanent quelques stratifications régulières concentriques

intérieurement à l'anneau. Quand le gaz n'est pas très-raréfié, on voit partir de l'anneau un jet lumineux qui aboutit au sommet de la tige centrale de fer doux, dont il n'est séparé que par un petit espace noir, et qui éprouve un mouvement de rotation dans un sens ou dans l'autre, comme une aiguille de montre, suivant le sens de l'aimantation. Dans ce cas, il n'y a qu'une portion du sommet de la tige de fer doux qui soit recouverte de la couche violette, et ce segment lumineux tourne avec le jet brillant.

J'ai fait un très-grand nombre d'expériences, dans les conditions que je viens d'indiquer, avec l'air atmosphérique, avec l'azote et avec l'hydrogène, soit secs, soit plus ou moins chargés de vapeurs; je vais en donner sommairement la description en faisant ici remarquer d'abord que, quels que soient le gaz et son degré d'élasticité, qu'il soit sec ou imprégné de vapeur, la vitesse de rotation est toujours beaucoup plus grande quand c'est l'anneau qui sert d'électrode positive que lorsqu'il est la négative, et que cette rotation, qui augmente de vitesse à mesure que la tension diminue, cesse d'être appréciable à une tension beaucoup moindre dans le second cas que dans le premier.

Dans les premières expériences que j'avais faites, j'avais fait usage d'un grand ballon de 25 centimètres de diamètre, dans lequel l'anneau avait 20 centimètres de diamètre et la tige de fer doux centrale 3. Ce ballon était muni de deux tubulures : l'une servait à introduire la tige de fer doux, dont le sommet atteignait le centre du ballon et dont l'extrémité inférieure ressortait de la tubulure, de manière à pouvoir reposer sur la surface polaire d'un électro-aimant; l'autre tubulure était fermée par un robinet qui servait à introduire le gaz et la vapeur, et d'où partait un conducteur isolé qui portait l'anneau et permettait de le mettre dans le circuit. La décharge passait ainsi entre le sommet de la tige de fer doux et l'anneau métallique.

Ce ballon était rempli d'air raréfié à 4 millimètres; la décharge se faisait sous forme d'un jet qui tournait avec une vitesse de 60 tours par minute quand l'anneau était positif, et de 20 tours quand il était négatif. La pression étant de 6 millimètres, la vitesse n'a plus été que de 40 tours par seconde dans le premier cas, et de 20 tours dans le second. Enfin, avec de la vapeur d'alcool la pression étant de 5 millimètres, la vitesse a été respectivement de 22 et de 11 tours par minute.

Après ces premières expériences qui m'avaient mis sur la voie de ce genre de recherches, j'ai repris cette étude en me servant du bocal de 20 sur 16 centimètres que j'ai décrit plus haut. Voici d'abord les résultats que j'ai obtenus avec l'air atmosphérique sec :

Pression.	Nombre de tours dans une minute.	
	Anneau positif.	Anneau négatif.
16mm........	55	36
12............	83	55
9............	99	63
6............	»	100
3............	»	128
2............	»	»

A 9 millimètres l'anneau servant d'électrode positive, il n'y a déjà plus de jet, mais bien un épanouissement du jet formant un secteur de 30 à 45 degrés; c'est ce secteur qui obéit au mouvement de rotation comme le jet y obéissait auparavant; mais il s'agrandit à mesure que la pression diminue, et à 6 millimètres il forme une nappe circulaire complète; c'est alors que la rotation, qui avait jusque-là augmenté de rapidité, n'est plus sensible. Quand l'anneau sert d'électrode négative, il se couvre d'une gaîne violette dont l'amplitude augmente également à mesure que la pression diminue, mais qui n'occupe encore que la moitié de la circonférence de l'anneau sous la pression de 4 milli-

mètres. On la voit tourner très-rapidement; mais à la pression de 2 millimètres, elle occupe toute la circonférence de l'anneau, et il n'y a plus de rotation sensible. Au sommet de la tige de fer doux aimantée, il y a une auréole rosée d'où, comme nous l'avons dit, s'échappe en un point un jet très-court en forme de virgule, qui tourne avec la gaîne violette dont il est séparé par un intervalle obscur très-considérable.

Il faut remarquer qu'à la pression de 6, de 4 et même quelquefois de 3 millimètres, il arrive le plus souvent, quand l'anneau sert d'électrode positive, qu'au premier moment où le circuit est fermé, il part un jet qui tourne trop rapidement pour qu'on puisse mesurer sa vitesse de rotation, mais qui bien vite s'épanouit pour former d'abord, pendant quelques instants, un secteur qui continue à tourner et bientôt une nappe circulaire complète qui ne manifeste plus aucun mouvement.

Il ne faut pas croire que l'action du magnétisme soit nulle quand le gaz est trop raréfié pour qu'il y ait encore une rotation sensible. Cette action se manifeste sous une autre forme, comme cela résulte d'expériences faites sous la pression de 3 à 2 millimètres. Ainsi, si l'anneau sert d'électrode négative, on voit, au moment où l'on aimante le fer doux, la gaîne violette qui l'entoure s'abaisser sensiblement, et être soulevée à l'instant où l'on désaimante. Si au contraire l'anneau sert d'électrode positive, la nappe rosée qui remplit l'intervalle entre l'anneau et le sommet de la tige de fer centrale, est soulevée ainsi que la nappe violette qui s'échappe de ce sommet, au moment de l'aimantation et abaissée à l'instant de la désaimantation.

Voici une expérience plus complète avec l'*azote sec*, qui montre que la rotation commence à se manifester à de plus fortes pressions quand l'anneau est positif que lorsqu'il est négatif :

Pression.	Nombre de tours dans une minute.	
	Anneau positif.	Anneau négatif.
35mm..........	12	»
29............	27	»
21............	45	36
16............	67	51
12............	99	59
8............	115	70
6............	»	115
5............	»	150

A 4 millimètres, la rotation est trop rapide pour qu'on puisse observer sa vitesse; à 3 millimètres, elle paraît cesser complétement. L'auréole rosée est très-vive quand le sommet de la tige de fer doux est positif. Du reste, quand il n'y a plus de rotation, on observe, comme avec l'air atmosphérique, un mouvement de dépression et d'ascension sous l'influence de l'aimantation.

La présence de la vapeur modifie en quelques points importants les résultats qu'on obtient avec les gaz secs. Voici une expérience faite avec de l'air ordinaire amené à la pression de 2 millimètres, et dans lequel on a introduit de la vapeur d'eau en quantités successives, de manière à augmenter cette pression uniquement par l'effet de la présence de la vapeur :

Pression.	Nombre de tours dans une minute.	
	Anneau positif.	Anneau négatif.
2mm..........	»	»
4............	»	»
6............	»	92
8............	140	70
10............	120	52
12............	90	50
14............	80	48

On voit qu'à pression égale la vitesse de rotation est plus

rapide avec la vapeur d'eau qu'avec l'air sec, ce qui tient peut-être à ce que la décharge électrique est transmise plus facilement. Avec de l'air extérieur d'une humidité moyenne, on a, avec la pression de 14 millimètres, 72 tours au lieu de 86, l'anneau étant positif, et 44 au lieu de 48, l'anneau étant négatif.

Mais le fait le plus caractéristique qui résulte de la présence de la vapeur d'eau, c'est la division, sous l'influence du magnétisme, du jet unique en plusieurs petits jets distincts, équidistants, qui tournent comme les rayons d'une roue. Cette division ne s'observe que lorsque l'anneau sert d'électrode positive. A la pression de 6 millimètres, le jet unique commence par tourner, puis s'épanouit, et la rotation n'est plus sensible; mais à la pression de 8, de 10 et de 12 millimètres, ce jet, dès que sa rotation commence sous l'action du magnétisme, se divise en cinq ou six petits jets qui tournent, ainsi que je l'ai dit, comme les rayons d'une roue; tandis que, lorsque l'air est sec, le jet ne se divise jamais; mais seulement, sous une pression faible, il s'épanouit en un secteur ou en un cercle dont toutes les parties sont continues.

Quand l'anneau est négatif, on remarque bien, lorsqu'il y a de la vapeur, que le jet qui part du sommet de la tige de fer doux présente, dans sa portion de contact avec le fer, au moment où ce fer est aimanté, au lieu d'une surface continue, une série de petits points brillants qui semblent les points de départ d'autant de petits jets trop peu distants les uns des autres pour devenir distincts. C'est donc simplement une dilatation ou épanouissement qu'éprouve, dans la partie où il est en contact avec le fer, ce jet qui ne se subdivise pas en plusieurs filets.

La vapeur d'alcool produit exactement le même effet que la vapeur d'eau. Le jet unique est, dans ce cas, beaucoup plus brillant qu'avec l'air sec ou la vapeur d'eau; il présente de belles stratifications qui lui donnent tout à fait

l'apparence d'une chenille. L'aimantation l'épanouit et le divise en plusieurs jets bien plus larges que ceux qu'on observe avec la vapeur d'eau. Toutefois, si le diamètre de l'anneau est trop considérable, supérieur à 15 centimètres par exemple, la subdivision du jet ne s'opère que difficilement, à moins que l'intensité de la décharge et celle de l'aimantation ne soient très-considérables.

Voici une expérience dans laquelle le gaz raréfié étant de l'hydrogène, on y a introduit différentes doses successives de vapeur d'alcool. La pression du gaz sec et pur était en commençant de 5 millimètres ; à cette pression, comme nous le verrons dans l'instant, l'hydrogène transmet la décharge uniquement sous forme d'une nappe lumineuse. On a dès lors augmenté la pression uniquement au moyen de la vapeur d'alcool, et on a obtenu les résultats suivants :

Pression.	Nombre de tours dans une minute.	
	Anneau positif.	Anneau négatif.
7^{mm}	nappe lumineuse	92
10	80	52
12	64	48
15	48	38
18	40	32
22	30	25
27	24	18
36	12	10
38	12	10

La division en jets distincts plus ou moins nombreux s'est manifestée lorsque l'anneau était l'électrode positive.

Quand on prend l'hydrogène pur et sec pour le milieu dans lequel s'opèrent les décharges, on obtient très-difficilement les phénomènes de rotation. A des pressions un peu fortes, comme celle de 128 millimètres, on a bien des jets, mais ces jets sont trop discontinus pour que l'aimant puisse agir sur eux. A 90 millimètres, j'ai obtenu un petit jet

sous forme d'un filet blanc-bleuâtre, qui, l'anneau étant positif, a tourné à raison de 35 tours par minute; mais, au bout de quelques instants, il s'est subdivisé en une multitude de petits jets irréguliers, et la rotation n'a plus été sensible. Jusqu'à 40 millimètres, l'action de l'aimant a été peu prononcée; à 30 millimètres, l'anneau négatif s'est recouvert de petites gaînes violettes, espacées également et qui semblaient éprouver, au moment où l'on aimantait, une tendance à se mouvoir dans un sens ou dans l'autre, suivant le sens de l'aimantation. Il en est de même des petits points brillants également espacés et très-rapprochés dont se couvre l'anneau quand il est positif. A 5 millimètres, et encore mieux à 3 et à 2, l'anneau se recouvre en entier, quand il est négatif, d'une belle gaîne violette qui se rétrécit sous l'influence de l'aimant; le sommet de la tige de fer, qui est alors positif, présente autour de lui une belle auréole d'un blanc légèrement rosé, de 3 centimètres de largeur et stratifiée d'une manière très-prononcée. L'aimantation rétrécit notablement l'auréole et en resserre les stries sans en diminuer le nombre; elle la relève en même temps qu'elle lui donne une forme de poire reposant par sa base sur le pôle magnétique. Quand c'est ce pôle qui est l'électrode négative, il s'en échappe, comme nous l'avons vu, une houppe magnifique de couleur violette, qui se redresse sous l'action de l'aimant.

Tous les phénomènes que nous venons de décrire montrent d'une manière frappante les différences moléculaires que présentent entre eux, même à un degré avancé de raréfaction, les divers fluides élastiques. Ainsi dans l'hydrogène, quoique ce gaz soit très-bon conducteur de l'électricité, les jets électriques ne peuvent obéir que difficilement et à peine à l'action de l'aimant, probablement à cause du peu de densité du gaz. Dans l'air et dans l'azote il en est tout autrement, et mieux encore quand ces gaz sont humides. La propriété singulière que possède le jet électrique

de se diviser en plusieurs petits jets distincts, au lieu de s'épanouir, sous l'influence de l'aimantation, quand le milieu qui le transmet renferme une plus ou moins grande quantité de vapeur, indiquerait-elle que la vapeur présente une plus grande résistance à la conductibilité électrique que les gaz proprement dits? Il est du reste assez probable que cette division en jets est le résultat d'une illusion d'optique due à une succession très-rapide de jets émanés de différents points, et qui en réalité ne sont pas simultanés; mais alors pourquoi la présence de la vapeur d'eau favorise-t-elle cette illusion? C'est un point à examiner.

Quoi qu'il en soit, il est évident que l'étude de la stratification de la lumière électrique et de l'action de l'aimant sur les décharges dans divers milieux gazeux, montre entre ces milieux des différences qui semblent tenir à leur constitution moléculaire. La densité paraîtrait, en particulier, avoir une grande influence sur cet ordre de phénomènes, puisque nous voyons l'hydrogène les manifester à un si faible degré, tandis que les vapeurs d'eau, et surtout celles d'alcool et d'éther, les présentent d'une manière si prononcée. La résistance plus ou moins grande des fluides élastiques à la transmission de l'électricité doit, sans doute, jouer aussi un rôle très-important. Il ne serait donc pas impossible qu'on pût trouver, dans l'étude plus détaillée et plus approfondie des phénomènes qui viennent de nous occuper, un moyen d'obtenir quelques notions nouvelles sur la constitution physique des corps et sur la manière dont s'y opère la propagation de l'électricité.

SUR LA TENSION SUPERFICIELLE DES LIQUIDES CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE DE CERTAINS MOUVEMENTS OBSERVÉS A LEUR SURFACE [1];

PAR G. VAN DER MENSBRUGGHE,
Répétiteur à l'Université de Gand.

(Extrait par l'Auteur.)

PREMIER MÉMOIRE.

Considérations générales.

Depuis les recherches de Segner et de Young, on admettait comme très-probable l'existence d'une force contractile ou tension à la surface des liquides; M. Henry d'abord [2], puis, dans ces dernières années, M. Lamarle [3] et Dupré, de Rennes [4] sont parvenus à changer cette probabilité en certitude; plus récemment encore, j'ai fait connaître quelques expériences nouvelles où se manifeste également la tension, et qui se prêtent, en outre, à des vérifications mathématiques [5]. L'ensemble de ces travaux, auxquels il faut ajouter ceux de M. Hagen [6], permet aujourd'hui d'énoncer le principe général suivant :

La couche superficielle d'un liquide quelconque est douée d'une force contractile ou tension qui est la même en tous les points, quelle que soit la courbure de la surface;

---

(1) *Mémoires de l'Académie de Bruxelles, savants étrangers*, t. XXXIV.

(2) *On cohesion of liquids.* (*Philosophical Magazine*, t. XXVI, p. 541; 1845.)

(3) *Sur la stabilité des systèmes liquides en lames minces*, 1re Partie, notions préliminaires, art. 1. (*Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, t. XXXV; 1864.)

(4) *Cinquième Mémoire sur la Théorie mécanique de la Chaleur*, 2e et 3e Parties. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VII, p. 236 et 406, et t. IX, p. 301.)

(5) *Sur la tension des lames liquides.* (*Bulletin de l'Académie de Bruxelles*, t. XXII, p. 308 et t. XXIII, p. 448.)

(6) *Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten.* (*Mémoires de l'Académie de Berlin*; 1845.)

à une même température, chaque liquide possède une tension qui lui est propre.

Puisque la couche superficielle d'un liquide est partout également tendue, quand les conditions où elle se trouve sont les mêmes en chaque point, on peut se demander si l'équilibre de la couche se maintient encore quand ces conditions viennent à changer dans une portion de la surface; lorsque la rupture de l'équilibre s'effectue en réalité, elle doit être accusée par certains mouvements autour de la portion dont il s'agit. Or, il y a une infinité de circonstances où la couche superficielle d'un liquide éprouve, dans une partie déterminée, des modifications soit physiques, soit chimiques. Aussi l'étude de la tension, dans ses rapports avec les agents physiques ou avec les réactions chimiques, donne-t-elle lieu, comme nous le verrons, à des phénomènes très-variés.

Déjà Dupré et M. Plateau ont fait connaître quelques expériences au moyen desquelles ils rendent apparente la rupture de l'équilibre dans toute surface liquide dont on échauffe une portion seulement. D'après un principe posé par le premier de ces physiciens, la tension diminue à mesure que la température s'élève; ce principe est encore vérifié par de nombreux faits observés depuis longtemps, mais attribués à des causes toutes différentes; tels sont les mouvements d'un petit disque en feuille d'étain flottant sur l'eau pure, quand on approche très-obliquement l'extrémité d'un cylindre de fer rougi; tels sont encore les déplacements qu'éprouve un petit disque percé d'une ouverture excentrique à travers laquelle passe un fil de coton servant de mèche, quand on fait flotter cette sorte de lampe à la surface de l'huile d'olive et qu'on allume la mèche. Ces phénomènes peuvent s'expliquer de la manière suivante : le liquide qui entoure le corps flottant s'échauffe inégalement, et la tension devient la moindre aux points où la température est la plus élevée; conséquemment, en

vertu de l'excès de tension que possède alors la portion demeurée relativement froide, le corps doit être entraîné vers cette dernière.

J'applique la même théorie aux courants que l'on constate sur la cire fondue autour de la flamme d'une bougie; à l'expérience de Libri, c'est-à-dire au mouvement ascensionnel d'une goutte d'huile le long d'un fil métallique un peu incliné, dont on chauffe l'extrémité inférieure; enfin, à tous les mouvements qu'on observe sur la surface des liquides dont tous les points ne sont pas à la même température.

L'électricité statique ou dynamique exerce-t-elle aussi une influence sur la tension des surfaces liquides? J'exposerai, dans un prochain Mémoire, les résultats de mes recherches à cet égard. Dans le travail actuel, je me suis proposé d'étudier, au point de vue du principe général énoncé plus haut, les phénomènes parfois très-étranges qu'on observe quand on dépose à la surface d'un liquide, soit une parcelle solide, soit une goutte d'un autre liquide, soit une goutte du même liquide à une température différente. Ces phénomènes sont extrêmement nombreux. Parmi les physiciens qui les ont fait connaître, Schweigger-Seidel, Dutrochet et M. Tomlinson ont résumé la plupart des travaux de leurs devanciers avant d'exposer leurs propres expériences; cependant j'ai cru utile d'indiquer de nouveau les résultats déjà obtenus et de discuter les théories émises par les divers observateurs : cet historique m'a fourni d'ailleurs l'occasion de rappeler quelques recherches peu connues.

Dans ce premier Mémoire, je ne parle que des cas où il n'y a pas d'action chimique, me réservant d'examiner plus tard ceux où les substances amenées au contact réagissent l'une sur l'autre. Pour plus de clarté, je mentionne d'abord les faits relatifs au contact d'une parcelle solide et d'un liquide, en y rattachant les effets produits à distance par un solide volatil; puis je passe en revue les phé-

nomènes observés à la surface d'un liquide lors de l'approche ou du contact d'une goutte d'un autre liquide.

Historique des recherches des physiciens sur les mouvements provoqués à la surface d'un liquide lors de l'approche ou du contact d'un solide ou d'un liquide n'exerçant pas d'action chimique. — Discussion des théories émises pour expliquer ces mouvements.

Ne pouvant résumer ici toutes les publications relatives à la question que je traite, je suis forcé, à cet égard, de renvoyer le lecteur à mon Mémoire même; je me contenterai d'indiquer les travaux les plus importants, en récapitulant les théories qui ont été émises sur cette matière.

En ce qui concerne les mouvements produits à la surface des liquides par l'approche d'une parcelle solide et ceux de la parcelle elle-même quand elle flotte, j'ai trouvé que les considérations au moyen desquelles on a essayé de rendre raison de la rotation du camphre sur l'eau, par exemple, peuvent se rattacher à trois hypothèses principales. La première, due à Volta et défendue par Prévost, Biot, Sérullas et Matteucci, consiste à admettre que les mouvements en question ne sont qu'un effet de la réaction du fluide ambiant (que ce soit le liquide ou l'air) contre la vapeur dégagée de la parcelle flottante; or, Prévost lui-même a constaté qu'une parcelle de camphre suspendue dans l'air à un fil d'araignée n'éprouve aucun déplacement; ce fait et un grand nombre d'autres rendent la théorie de Volta absolument inadmissible. Dans la deuxième hypothèse, émise d'abord par Brugnatelli et reproduite avec certaines modifications par Carradori et par M. Tomlinson, on suppose qu'il se dégage des parcelles de camphre une huile éthérée qui, se dissolvant dans l'eau, par exemple, les fait tourner par réaction; ainsi que je le dirai plus loin, il se développe en réalité une couche d'eau camphrée à la surface, mais le mode d'action de cette couche est tout différent de celui

que décrit Brugnatelli. D'après la troisième hypothèse, proposée par Dutrochet, il existe à la surface des liquides une certaine force motrice (*force épipolique*) qui ne se manifeste qu'au contact d'un liquide avec un solide ou avec un autre liquide. L'auteur déclare tantôt que la force épipolique est sans doute la même que la force capillaire, tantôt il se demande si la force épipolique n'est pas la force expansive de la chaleur; enfin, il avoue qu'il n'aperçoit pas le mécanisme de l'action des causes par lesquelles cette force hypothétique se développe.

Parmi les théories proposées pour expliquer les mouvements d'extension d'une goutte liquide sur un autre liquide, par exemple, d'une goutte d'huile sur l'eau pure, nous rencontrons, en premier lieu, l'hypothèse de Franklin qui attribue aux molécules de certains liquides une force de répulsion mutuelle; déjà l'abbé Mann a combattu cette théorie en faisant remarquer qu'aussitôt après l'extension, la lame se transforme en une série de petites masses lenticulaires. Plus tard, l'hypothèse de Franklin fut posée en principe par Fusinieri et par Mile : selon le premier de ces physiciens, il se produit dans une masse liquide réduite à une minceur suffisante un développement spontané de calorique, d'où résulte dans cette masse une rapide raréfaction et une légèreté spécifique plus grande. Cette opinion me paraît insoutenable *à priori*: j'ajouterai que Fusinieri n'ayant essayé l'étalement des liquides que sur l'eau et sur le mercure, ne pouvait arriver à des résultats généraux; aussi ai-je pu citer dans mon travail de nombreuses expériences totalement incompréhensibles dans la théorie de la force répulsive. En second lieu, on a regardé les phénomènes dont il s'agit comme de simples conséquences des lois de l'hydrostatique; mais cette manière de voir ne fait nullement comprendre l'extrême énergie des mouvements observés. Mentionnons, en troisième lieu, l'hypothèse de Dutrochet,

d'après laquelle les faits en question sont dus au développement de la force épipolique. Enfin se présente la théorie de M. Tomlinson, qui attribue l'extension d'un liquide sur un autre, à une sorte de lutte entre l'adhésion des deux corps mis en contact et la cohésion du liquide susceptible de s'étaler. Ainsi que je le montre dans le Mémoire, cette théorie ne se prête guère à l'explication de certains phénomènes et se trouve, d'autre part, en contradiction formelle avec la répulsion apparente entre l'eau et l'alcool, l'éther ou l'essence de térébenthine, etc.

Pour terminer ce qui concerne l'historique de la question, je citerai encore Frankenhein et M. James Thomson; le premier de ces savants a fait un rapprochement très-ingénieux entre la hauteur capillaire d'un liquide et l'énergie avec laquelle s'effectue son extension sur un autre liquide; le second a fait intervenir, mais seulement à titre hypothétique, la tension des surfaces liquides pour expliquer la répulsion apparente de l'alcool et de l'eau, et certains mouvements qu'on observe quelquefois à la surface des liqueurs alcooliques.

Je passe maintenant à l'objet principal de mon Mémoire consistant à faire connaître quelques conséquences immédiates du principe général de la tension superficielle des liquides, conséquences au moyen desquelles j'ai pu interpréter les faits signalés par mes devanciers, et fournir une théorie bien simple de toutes les expériences du même genre.

Théorie nouvelle.

PROPOSITION I. — *Soient a et b les tensions superficielles respectives de deux liquides* A *et* B, *dont le second est supposé très-volatil et plus ou moins soluble dans le premier; versons le liquide* A *dans une large capsule parfaitement nettoyée; puisons, à l'aide d'un tube capillaire par exemple, une petite quantité du liquide* B, *et ame-*

nons l'extrémité de ce tube verticalement au-dessus et très-près de la surface de A; *si a est notablement supérieur à b, on verra aussitôt la couche sous-jacente se mouvoir vers le bord de la capsule, ce qui fera naître une dépression circulaire d'autant plus forte que la tension a dépassera davantage b; si ces quantités sont peu différentes entre elles, on n'observera aucun mouvement à la surface du liquide* A; *enfin, si b est plus grand que a, il se développera parfois un courant centripète, c'est-à-dire que la partie située au-dessous du tube tirera vers elle les portions superficielles voisines.*

En effet, si la vapeur du liquide B se dissout plus ou moins dans A, et qu'en outre a soit de beaucoup supérieur à b, la tension devient moindre dans la partie du liquide située au-dessous du tube, que dans les portions environnantes; celles-ci exercent donc sur cette partie une traction nettement accusée par la répulsion apparente des particules qui flottent sur le liquide; or, dans le mouvement engendré de cette façon, la couche superficielle entraîne les molécules situées immédiatement au-dessous, et ainsi se produit une dépression plus ou moins grande. Dans le cas où b l'emporte, au contraire, sur a, la portion sous-jacente acquiert une tension plus forte, et, à moins qu'il n'y ait des résistances trop énergiques, attire à elle la couche environnante.

Dans le Mémoire, je décris de nombreuses expériences qui vérifient ces déductions du principe général de la tension; parmi ces expériences, je ne rapporterai ici que les suivantes :

1° A, eau distillée à 20 degrés (à cette température, la tension a de l'eau distillée est de $7^{mgr},3$ par millimètre de longueur); B, éther sulfurique ($b = 1,88$). Quand le diamètre intérieur du tube contenant l'éther n'est que d'une fraction de millimètre, la dépression formée à la surface de l'eau est très-sensible; lorsque ce diamètre est

de 2 millimètres, on observe une concavité de 4 à 6 centimètres de largeur, et les particules légères qui flottent sur le liquide sont repoussées vivement vers le bord du vase. Si, au lieu d'employer de l'eau pure, on prend de l'eau contenant $\frac{1}{30}$ de son volume d'éther (j'ai obtenu 5,1 pour la tension de ce mélange), la dépression est moins marquée; elle est nulle, comme l'a constaté M. Tomlinson, lorsque le liquide contient $\frac{1}{7}$ de son volume d'éther; la tension n'est plus alors que 4 environ; l'action s'évanouit encore quand on opère sur une solution même très-faible de savon, ce qui ne doit pas paraître étonnant, dès qu'on se rappelle que la force contractile de cette solution est à fort peu près 3.

2° A, alcool absolu ($a = 2,5$), B, sulfure de carbone ($b = 3,57$). Puisque, dans le cas actuel, b l'emporte notablement sur a, il faut qu'il se produise, non plus un mouvement centrifuge, mais bien un mouvement centripète par rapport à la portion de l'alcool soumise à l'action de la vapeur de sulfure de carbone. Cette expérience permet, on le voit, de soumettre ma théorie à une épreuve décisive. Voici comment j'ai opéré : j'ai déposé sur l'alcool contenu dans une large capsule quelques fragments très-légers d'enveloppes de graines, puis, tenant très-près de la surface un tube effilé portant une gouttelette de sulfure de carbone, j'ai pu constater, en réalité, l'attraction des parcelles distantes de 4 à 5 millimètres du point situé au-dessous du sommet de la gouttelette.

On observe le même effet en faisant agir la vapeur de sulfure de carbone sur l'essence de térébenthine ($a = 2,90$), et l'essence de lavande ($a = 2,92$).

Ces observations me paraissent avoir une grande importance; car, tandis qu'elles sont en contradiction complète avec l'hypothèse de la force répulsive, elles constituent un corollaire très-simple de la théorie que je cherche à établir.

Une conséquence immédiate de la proposition I consiste

en ce que *si, au lieu d'une gouttelette d'un liquide* B, *on se sert d'une parcelle d'un corps solide très-volatil et émettant une vapeur plus ou moins soluble dans le liquide* A, *il doit se produire, à la surface de celui-ci, un courant centrifuge toutes les fois que, par l'influence de cette vapeur, la force contractile de* A *éprouve une diminution notable.*

On sait, en effet, depuis les observations de Prévost, que si l'on tient un morceau de camphre très-près de la surface de l'eau pure contenue dans une large capsule et saupoudrée de lycopode, la couche superficielle se meut vivement vers le bord ; on peut encore opérer, comme le faisait Biot, sur une mince couche d'eau mouillant une assiette de porcelaine ; à l'approche du camphre, le liquide s'écarte en laissant à nu un espace circulaire dont le bord est partout à la même distance du corps volatil. Ces mouvements proviennent de ce que l'eau dissout quelque peu la vapeur du camphre, et ne conserve plus alors qu'une tension peu différente de 4,5 ; j'ai obtenu cette valeur pour la force contractile de l'eau agitée préalablement avec quelques morceaux de camphre. Les expériences ne réussissent plus avec l'eau camphrée, ni avec l'eau de savon, etc. ; dans ces cas, l'excès de tension est nul ou trop faible pour produire aucun mouvement.

Proposition II. — *Lorsque, à la surface d'un liquide* A *de tension* a, *on dépose une gouttelette d'un liquide* B, *ayant une tension* b *notablement plus petite que* a, *on voit généralement cette gouttelette s'étendre en une couche mince qui montre parfois de belles couleurs. Quand* b *est, au contraire, supérieur ou bien peu inférieur à* a, *la gouttelette, au lieu de s'étaler, prend une forme lenticulaire qu'elle conserve indéfiniment. Il suit de là que, si un liquide* B *est susceptible de s'étaler sur un autre liquide* A, *il n'est pas possible que* A *s'étende sur* B.

Ces nouvelles conséquences du principe général de la tension se vérifient d'une infinité de manières : en effet, on peut regarder comme des applications très-simples de ce même principe un nombre extrêmement grand d'expériences décrites depuis longtemps, mais demeurées sans explication satisfaisante. Ne pouvant les passer toutes en revue, je cite quelques exemples qui me paraissent fournir d'eux-mêmes la théorie d'une multitude d'autres faits du même genre.

Pour rendre les expériences de vérification plus frappantes, j'ai cherché un procédé qui me permît de limiter une couche liquide à faible tension sur un liquide ayant une tension plus forte, et j'ai trouvé que le fil de soie vierge (assemblage de dix à quinze fils de cocon juxtaposés et sans torsion) peut constituer un contour séparant assez nettement la surface du liquide étalé de celle du liquide où s'opère l'extension. Voici comment je prépare une expérience :

Je prends une longueur d'environ 12 centimètres de ce fil de soie, j'en noue les deux extrémités, je lave le contour à l'alcool, puis à l'eau distillée, et je le presse entre les feuillets d'un livre relié, afin de donner au contour une figure sensiblement plane et d'ailleurs quelconque. Quand je juge que ce résultat est atteint, je transporte le fil, à l'aide d'une tige de verre propre, à la surface du liquide A, et, au moyen de cette même tige, j'amène tous les points du contour flexible en contact avec le liquide, sans qu'aucun d'eux soit plongé au-dessous du niveau. Parmi les faits assez curieux que je décris dans le Mémoire, je n'indiquerai ici que les suivants :

1° A, eau distillée ($a=7,3$); B, éther sulfurique ($b=1,88$.) — Le contour en fil de cocon étant posé, comme il vient d'être dit, à la surface de l'eau distillée contenue dans une large capsule, j'approche un tube portant une gouttelette d'éther, et aussitôt le fil éprouve de

vives trépidations; mais au moment où je dépose la gouttelette d'éther à la surface de l'eau comprise dans le contour flexible, celui-ci se tend très-vivement en cercle; seulement, chose singulière, il revient immédiatement après sur lui-même. La tension si rapide du fil s'explique très-bien par la grande différence des forces contractiles de l'eau et de l'éther : quant à son retour sur lui-même, je crois qu'il résulte de la grande volatilité de l'éther, laquelle refroidit beaucoup l'eau sous-jacente, et en augmente ainsi la force contractile; quand l'éther a disparu, l'excès de tension de l'eau intérieure au fil doit rapidement ramener celui-ci.

Si l'on dépose la gouttelette d'éther non à l'intérieur, mais à l'extérieur du contour flottant, la surface comprise dans celui-ci décroît subitement, mais augmente aussitôt après; ces effets s'expliquent de la même manière que les précédents.

2° A, eau distillée; B, solution de 1 partie au moins de savon de Marseille dans 40 parties d'eau distillée ($b = 2,83$). — Dès que la gouttelette de solution de savon touche la surface liquide intérieure au fil, on voit celui-ci prendre exactement la forme circulaire [1]; cette forme se maintient, sans doute parce que le principe huileux du savon diminue fortement et d'une manière définitive la tension de l'eau où s'est produit l'étalement.

Ce qu'il y a de fort remarquable, c'est que le disque flottant limité par le fil ne demeure pas en repos; il se déplace vivement, va d'un point de la surface de l'eau à un autre, ou bien se met à tourner, et tout cela sans que la

---

[1] Je rappellerai ici qu'en 1866, dans une première Note *Sur la tension des lames liquides* (voir ces *Annales*, 4e série, t. XV, p. 503), j'ai démontré par un procédé analogue l'existence de la tension d'une lame de liquide glycérique : ayant inséré dans une lame plane un fil flexible dont les deux bouts étaient noués, je n'avais qu'à briser la portion laminaire intérieure au contour pour que, à l'instant même, celui-ci, obéissant partout à la tension de la lame restante, dessinât une circonference parfaite.

9.

forme circulaire soit altérée. Je rends raison de ces phénomènes bizarres par le fait qu'il y a presque toujours, le long du fil, un ou plusieurs points où la communication entre la lame d'eau de savon et la surface d'eau pure est encore possible, et où une petite quantité d'eau de savon franchit le contour dans une certaine direction; conséquemment, les forces à l'action desquelles est soumis le système ne sont pas égales entre elles, partout et dans tous les sens, et ne peuvent pas se faire équilibre. En général, les mouvements dont il s'agit sont peu durables, car il arrive bientôt un moment où la surface de l'eau extérieure au contour est recouverte d'une couche imperceptible d'eau de savon, qui diminue beaucoup la force contractile.

On observe des effets du même genre lorsque, au lieu de se servir d'eau de savon, on emploie de l'essence de térébenthine ($b = 2{,}90$), de l'huile de lavande ($b = 2{,}92$), de la liqueur des Hollandais ($b = 3{,}27$), de l'huile d'olive ($b = 3{,}42$), etc.

Quand on effectue le dépôt de plusieurs gouttes successives d'un de ces liquides sur l'eau distillée, on constate qu'elles s'étalent de plus en plus lentement, jusqu'au moment où elles conservent la forme lenticulaire. Lorsque, réciproquement, on dépose une gouttelette d'eau distillée sur la liqueur des Hollandais ou sur une huile quelconque, il n'y a jamais étalement.

Il résulte de l'expérience que les huiles s'étendent en général très-rapidement sur l'eau pure, tandis qu'elles conservent la forme de lentilles dès que la surface de l'eau est couverte d'une couche même imperceptible d'une substance graisseuse, et qu'ainsi la tension est devenue trop faible, tout en étant encore plus grande que celle de ces huiles. Ces faits m'ont amené à chercher la condition générale d'équilibre d'une lentille liquide à la surface d'un autre liquide; à cet effet, j'ai appelé t, t', t'' les tensions respectives du liquide ambiant, de la surface supé-

rieure de la lentille et de la surface de séparation des deux liquides, et α, α', α'' les angles que forment avec l'horizon, en un point du contour de la petite masse, les tangentes aux sections déterminées par le plan méridien de la lentille dans la surface liquide extérieure et dans les zones supérieure et inférieure de la masse flottante; j'ai obtenu de cette manière pour condition de l'étalement [1] :

$$t \cos \alpha > t' \cos \alpha' + t'' \cos \alpha'' \ldots,$$

et pour condition d'équilibre :

$$t \cos \alpha = t' \cos \alpha' + t'' \cos \alpha''.$$

Or ces formules montrent aussitôt que t peut dépasser notablement t', sans que l'extension soit possible, et que l'étalement, s'il s'effectue, est d'autant plus faible que t'' est plus grand, c'est-à-dire que les deux liquides amenés au contact ont moins d'adhésion mutuelle.

3° A, mercure ($a = 49,0$), B, eau distillée. — Une gouttelette d'eau distillée déposée à la surface du mercure, prend et conserve la forme d'un segment sphérique qui se rapproche beaucoup d'un hémisphère; ce fait peut paraître étonnant au premier abord, attendu que la tension du mercure est plus de six fois plus grande que celle de l'eau pure; mais l'équation précédente rend très-simplement raison de cette singularité. En effet, l'eau distillée a très-peu d'adhésion pour le mercure, et, conséquemment, la tension t'' de la surface de séparation des deux liquides a une valeur très-rapprochée de la tension t du mercure; d'autre part, α et α'' sont pour ainsi dire nuls, à cause de la grande densité de ce liquide; donc l'équation dont il

---

[1] Mon Mémoire était déjà complétement rédigé, lorsque Dupré, de Rennes, a donné, dans son livre intitulé : *Théorie mécanique de la Chaleur*, une formule peu explicite, mais qui, grâce à des résultats indiqués antérieurement, peut être rectifiée (il s'y trouve en effet une erreur de signe) et transformée de manière qu'elle coïncide à peu près avec la condition signalée ici.

s'agit n'est possible que si $\cos \alpha'$ est très-faible, c'est-à-dire si α' est peu différent de 90 degrés, et que la gouttelette affecte sensiblement la forme hémisphérique.

Pour fournir une nouvelle confirmation de la proposition II, je cherche la condition d'équilibre d'une calotte laminaire de grandeur quelconque, formée d'un liquide de tension t et posée sur un liquide de tension T; je vérifie par plusieurs expériences l'équation que je trouve à cet égard.

Je passe ensuite à l'examen de plusieurs faits signalés dans la partie historique de mon travail, et je montre qu'ils découlent naturellement du principe de la tension superficielle.

Enfin je tire de la proposition II une conséquence très-importante que j'énonce comme suit :

Lorsque, à la surface d'un liquide A, *on dépose un petit fragment d'un corps solide* B *qui s'y dissout plus ou moins, ou bien d'où se détache une matière plus ou moins soluble, l'équilibre de la couche superficielle de* A *est rompu; si la solution se fait également tout autour du fragment, celui-ci ne se déplace pas; si, au contraire, la solution s'effectue inégalement dans les différents azimuts, le fragment manifeste des mouvements brusques de translation et de rotation.*

Voici l'un des cas particuliers que je cite à l'appui de ce corollaire :

A, eau distillée; B, parcelle de camphre. — Je dispose d'abord sur l'eau un contour flexible de 30 à 40 centimètres de longueur, et je fais en sorte, ainsi que je l'ai dit plus haut, que tous les points du fil touchent le liquide sans qu'aucun d'eux y soit plongé. Je laisse tomber alors à l'intérieur du contour une ou deux parcelles de camphre obtenues, par exemple, en grattant un morceau de cette substance avec la pointe d'un canif; aussitôt les parcelles tournent vivement en changeant souvent de place, et le

fil s'arrondit en circonférence parfaite. Ce qu'il y a encore de remarquable, c'est que, si le contour flexible se laisse franchir, en un ou plusieurs points, par le liquide intérieur, toute la lame circulaire se meut à la surface du liquide en conservant toujours la même forme.

J'ai trouvé, comme je l'ai dit à propos de l'action de la vapeur du camphre, que l'eau distillée qu'on a agitée avec quelques morceaux de ce corps, n'a plus qu'une tension de 4,5 environ; il résulte de là que la vraie cause de la rotation des parcelles de camphre n'est autre que la grande diminution qu'elles produisent dans la force contractile de l'eau distillée; puisque cette diminution s'opère inégalement autour de chacune des parcelles, celles-ci doivent nécessairement tourner.

Si l'on dépose successivement un grand nombre de fragments de camphre à l'intérieur du contour du fil de soie, la rotation est de moins en moins vive et même s'arrête bientôt complétement; dès lors la surface aqueuse limitée par le fil n'a plus qu'une tension trop faible pour produire aucun mouvement. Mais si l'on plonge le fil sous l'eau sur une étendue aussi petite que possible, aussitôt les parcelles se dirigent vers la portion où la communication est devenue libre, et recommencent leurs mouvements jusqu'à ce que la tension de la surface totale de l'eau contenue dans le vase soit abaissée à une valeur peu différente de 4,5.

MÉMOIRE SUR LES INDICES DE RÉFRACTION DES GAZ ET DES VAPEURS, ET SUR LA MESURE DE LEURS DISPERSIONS;

Par M. Marcel CROULLEBOIS,
Docteur ès Sciences.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE.

Les premières tentatives pour mesurer la réfraction des milieux aériformes furent entreprises par les membres de l'ancienne Académie des Sciences. Mais ces expérimentateurs ne purent obtenir de déviation sensible en faisant passer un rayon de lumière à travers un prisme creux, dans lequel on avait fait le vide, et qui, étant plongé dans l'air, devait dévier le rayon vers le sommet.

La Société Royale de Londres fut plus heureuse : deux de ses membres, Lewthorp et Hauksbée, non-seulement mirent en évidence la déviation du rayon lumineux, mais encore donnèrent une valeur de l'indice de l'air qui ne diffère pas beaucoup de la vraie valeur.

Plus tard Borda, voulant reprendre les expériences de l'ancienne Académie de Paris, fit construire un prisme dans les conditions les plus avantageuses pour rendre la déviation sensible; mais il n'en fit pas usage. C'est ce même prisme qui a été employé en 1805 par Biot et Arago, dans des recherches suivies sur la réfraction des gaz.

Le procédé de ces deux physiciens n'était autre chose que la généralisation et l'extension de la méthode de Newton. Dans leur prisme, ils raréfiaient l'air graduellement, et, pour chaque état de pression, ils mesuraient l'inflexion qu'éprouvait la lumière incidente. Des formules connues permettaient de calculer l'indice moyen pour le passage de la lumière de l'air extérieur dans l'air intérieur

raréfié. Je dis l'indice moyen, car la dispersion des couleurs était à peine sensible. Par ce procédé, Biot et Arago ont trouvé pour l'indice n de réfraction de l'air, à la température de zéro et sous la pression $0^{m},760$, le nombre 1,000294. La puissance réfractive $n^2 - 1$ est alors égale à 0,000588. Il est à remarquer que ces nombres sont tout à fait d'accord avec ceux que d'Alembert avait déduits de l'observation des réfractions astronomiques. L'indice de réfraction de l'air une fois connu, celui des autres gaz fut déterminé en opérant le remplissage du prisme avec toutes les précautions désirables, et mesurant la déviation qu'éprouve le rayon lumineux, au passage de l'air extérieur dans le gaz intérieur : on obtenait ainsi les indices de réfraction de ces gaz relatifs à celui de l'air ambiant. Biot et Arago ont opéré sur l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique, le gaz ammoniac et l'acide chlorhydrique.

Après avoir fait des observations sur ces gaz et sur l'air à diverses pressions, ils ont conclu de leurs expériences que *la puissance réfractive d'un même gaz est proportionnelle à la pression et par conséquent à la densité*; ou, ce qui revient au même, que *le pouvoir réfringent d'un gaz est constant, quelles que soient sa température et sa pression*. Cette loi fut encore trouvée vraie pour les gaz mélangés : *la puissance réfractive du mélange est égale à la somme des puissances réfractives des gaz mélangés, calculées d'après leur pression particulière dans le mélange*.

Après Biot et Arago, Dulong détermina les indices de réfraction d'un certain nombre de gaz ou de vapeurs que ces savants physiciens n'avaient pas étudiés; il étendit ses déterminations à 22 corps aériformes. La méthode de Dulong est prompte et d'une application facile, mais elle suppose la connaissance de l'indice absolu d'un gaz, et de plus celle de la loi des puissances réfractives. Voici le principe de cette méthode :

On remplit d'air sec un prisme analogue à celui de Borda et, l'œil armé d'une lunette, on vise une mire éloignée à travers ce prisme. La lunette et le prisme étant rendus bien fixes, on remplit ce dernier avec un autre gaz, et l'on fait varier peu à peu la pression jusqu'à ce que l'image de la mire coïncide de nouveau avec le fil de la lunette. Si H est la force élastique de l'air, H′ celle du gaz, il est évident que l'indice du gaz sous la pression H′ est égal à celui de l'air sous la pression H. En appliquant la loi des puissances réfractives, il est facile de trouver l'indice du gaz dans les conditions normales de température et de pression.

Ainsi Biot, Arago, Dulong, malgré la différence apparente de leurs procédés, n'avaient fait qu'appliquer la méthode générale indiquée par Newton. Cette méthode exige l'emploi d'un goniomètre, qui, même avec la répétition si pénible des angles, ne peut atteindre que la demi-minute; or, une erreur de 30 secondes altère le cinquième chiffre de la valeur de l'indice. Il en résulte que toute déviation inférieure à une demi-minute ne peut être appréciée; c'est pourquoi Biot ne put saisir aucune différence de déviation quand le prisme de Borda était rempli d'air sec ou d'air saturé de vapeur. Aussi les physiciens du commencement du siècle, en présence des tentatives infructueuses de Biot, devaient-ils appeler de leurs vœux la découverte d'une méthode beaucoup plus sensible que la méthode newtonienne.

Les choses en étaient là quand, en 1816, Arago fit son expérience célèbre du déplacement des franges. Il vit aussitôt un moyen extrêmement délicat de mesurer les indices de réfraction à l'aide de rayons qui n'avaient pas été réfractés. Les plus légères différences de pouvoir réfringent des corps pouvaient être estimées avec une précision presque indéfinie; ainsi Arago reconnut qu'en introduisant un gaz ou une vapeur quelconque dans un tube de $1^m,10$ fermé par des glaces, on pouvait estimer jusqu'au dix millième de variation du pouvoir réfringent.

Cependant le procédé interférentiel ne servit à Arago que dans un petit nombre de circonstances pour la détermination des indices des corps. Sur la question spéciale des réfractions, Arago s'est contenté de faire quelques expériences propres à la vérification de certains faits physiques qui devaient particulièrement l'intéresser en sa qualité d'astronome. Il avait seulement en vue deux choses :

1° Comparer les indices de réfraction de l'air sec et de l'air humide et résoudre cette question jusque-là indécise : l'hygromètre doit-il jouer un rôle dans l'évaluation des réfractions atmosphériques ?

2° Apprécier l'influence que la présence du brouillard dans l'air exerce sur la vitesse avec laquelle la lumière se propage dans ce fluide.

Mais le célèbre astronome a laissé aux physiciens le programme de beaucoup d'observations qui restaient à faire. Il a même rédigé un long Mémoire où se trouvent exposés tous les projets d'expériences qu'il avait conçus. Ce Mémoire, qui nous est parvenu, a été le dernier dicté par Arago, qui, peu de temps avant sa mort, le destinait à être communiqué à l'Académie des Sciences. « Des circonstances récentes m'ont prouvé que je ferais bien de me hâter », dit-il au début; et, dans cette phrase pleine de tristesse, on reconnaît qu'il avait le pressentiment de sa fin prochaine.

Plusieurs des questions posées par Arago furent traitées et résolues définitivement par M. Jamin. Mais, au lieu d'avoir recours à l'ancien appareil d'Arago, cet éminent physicien imagina un mode de production des franges qu'il employa dans le cours de ses travaux, à l'exclusion des fentes d'Young. Avec les plaques épaisses qui portent son nom, il mesura les indices de l'air et de divers gaz, et il retrouva sensiblement les nombres obtenus par Biot, Arago et Dulong.

Parmi les projets d'expériences dont nous parlions précédemment, on n'en trouve aucun relatif à la mesure de

la dispersion des couleurs dans les gaz ou les vapeurs. On doit être étonné qu'Arago ne soit pas revenu sur ce sujet qui l'avait tant préoccupé jadis et qui, sans aucun doute, est encore aujourd'hui d'une importance considérable.

Le phénomène de la dispersion vient de ce que l'indice n varie dans un même milieu avec la couleur. Puisque, dans la théorie des ondes, l'indice est lié à la vitesse par la relation de proportionnalité inverse, il en résulte que les différentes ondes correspondant aux différentes couleurs, contrairement aux indications données par la formule de Newton $v = \sqrt{\frac{e}{d}}$, ne se propagent pas dans le même milieu avec la même vitesse, les plus longues moins réfractées allant plus vite, et les plus courtes ayant la moindre vitesse. La formule $v = \sqrt{\frac{e}{d}}$ est donc incomplète, et doit être remplacée par une formule plus complexe qui contienne, outre d et e, et la longueur d'onde λ et aussi d'autres éléments caractéristiques du corps qui coerce l'éther.

La formule précédente a été longtemps considérée comme exacte pour les gaz, malgré les affirmations contraires données par Arago en plusieurs circonstances. Dans les meilleurs de nos traités de Physique, à l'exception toutefois de celui de M. Billet, les auteurs avancent que la dispersion des gaz et des vapeurs est nulle; et même dans un livre admirable qui vient de paraître en Allemagne, l'*Optique physiologique* de Helmholtz, on lit, à la page 52, la phrase suivante :

« Les vitesses de propagation des divers rayons colorés simples ne diffèrent pas entre elles dans le vide et dans les gaz, mais bien dans les corps transparents solides et liquides. »

Ainsi, la croyance générale est encore que la dispersion des gaz n'existe pas. Il faut attribuer cette erreur à la difficulté de découvrir quelque trace du phénomène. Mais

cette dispersion a été mise en doute, non-seulement par les physiciens, mais encore par un illustre mathématicien, Cauchy. Nous lisons le récit suivant dans les œuvres d'Arago :

Dans le courant du mois d'août 1836, Cauchy envoya à l'Académie un Mémoire autographié, dans lequel il niait la dispersion des milieux aériformes, comme conséquence de sa théorie de la lumière. Arago signala immédiatement l'erreur capitale que contenait ce Mémoire, et il fit de suite insérer la Note suivante dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* : « M. Cauchy suppose que la dispersion des couleurs dans les gaz est nulle. M. Arago dit, au contraire, qu'elle est sensible et qu'il l'a mesurée pour un bon nombre de gaz simples et composés; dans une prochaine séance, M. Arago fera connaître tous ses résultats. » Cependant Arago n'a fourni aucun chiffre représentant le pouvoir dispersif d'une substance gazeuse; il s'est borné à affirmer que la dispersion des couleurs dans les fluides de cette nature est une vérité qu'on ne saurait contester. Pour terminer la polémique dans laquelle il avait été entraîné par Cauchy, Arago avait annoncé un Mémoire qui n'a jamais été rédigé et qui devait contenir la description complète de son procédé. Nous ne connaissons pas aujourd'hui ce procédé dans tous ses détails; nous savons seulement sur quel principe il est fondé, c'est celui du diasporamètre de Rochon.

L'instrument dant il se servait était ce même prisme de Borda avec lequel il avait déterminé les indices de réfraction des gaz. Pour obtenir l'achromatisme, il employait trois prismes de crown destinés à être placés devant le prisme de Borda. Dans les papiers laissés par Arago, on a retrouvé les détails de treize expériences exécutées avec ces instruments sur différents gaz. Ces détails ne peuvent être aujourd'hui d'aucune utilité, parce que les éléments de déterminations proviennent d'appareils dont on ne connaît pas la graduation.

Sans doute Arago n'avait pas dans les mesures procurées par une pareille méthode une confiance absolue, car il ne les a jamais livrées à la publicité. Peut-être espérait-il trouver un procédé plus sensible pour l'observation de phénomènes aussi délicats que les phénomènes de dispersion. Cette opinion paraît fondée quand on songe qu'une découverte postérieure le mit en possession d'une méthode d'observation qui n'a jamais pu être égalée en sensibilité.

De deux manières différentes nous avons adapté la découverte d'Arago à la détermination des pouvoirs dispersifs.

Ces deux méthodes que nous avons imaginées sont tout à fait nouvelles dans la science. Il nous serait difficile de nous prononcer sur leur valeur relative, car elles nous ont donné des résultats d'une identité qui se conserve jusqu'à la sixième décimale.

Mais dans l'application, la première est moins fatigante que la seconde qui peut faire perdre à l'œil sa sensibilité. Nous en avons fait l'expérience au détriment de notre vue.

Cet inconvénient écarté, comme notre seconde méthode n'exige qu'un dispositif simple et exclut l'usage délicat du compensateur, nous pensons qu'elle peut offrir aux élèves une manipulation instructive, dans laquelle on obtiendrait le pouvoir dispersif d'un gaz en un temps plus court que celui que l'on emploie pour déterminer le pouvoir rotatoire d'une substance active.

Nous allons donner immédiatement une idée générale de notre appareil, et montrer la disposition relative des différentes pièces.

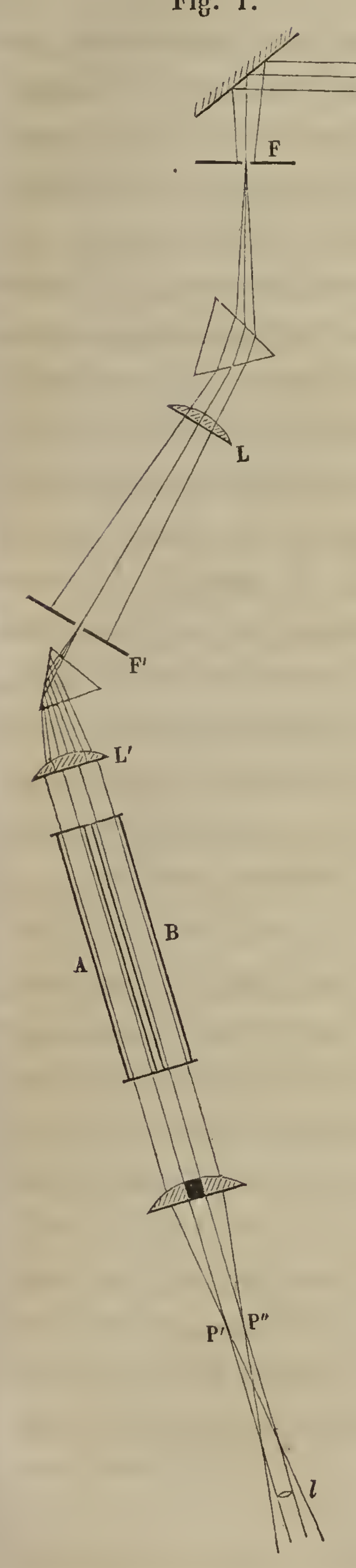
CHAPITRE II.

DESCRIPTION DES INSTRUMENTS.

La partie principale de notre appareil est constituée par les demi-lentilles, qui ont été imaginées, il y a déjà bien

longtemps, par M. Billet, professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Dijon. Je décrirai plus loin avec détails cet instrument ingénieux, dont la découverte a rendu à la science d'éminents services. Ce travail mettra en évidence sa commodité, son utilité universelle, et démontrera, je l'espère, son importance de premier ordre et les avantages qu'il présente sur les autres modes de production des franges.

Fig. 1.



Nous distinguerons dans notre appareil 4 parties (*fig.* 1).

1° La portion éclairante.

2° La portion tubulaire.

3° La portion interférente, c'est-à-dire la portion où les interférences se produisent et sont mesurées.

4° La portion oculaire où l'œil est placé et voit le phénomène.

1° *Partie éclairante.*

La lumière est empruntée au Soleil; un héliostat envoie dans la chambre obscure un trait lumineux de direction constante, qui éclaire une fente longitudinale et verticale à la fois. Cette fente a une ouverture mobile qu'on peut élargir ou rétrécir à volonté, en faisant tourner un bouton dans un sens ou dans l'autre. On peut aussi, en agissant sur un autre bouton, la faire pivoter

sur son axe et l'incliner à droite ou à gauche, de manière à la bien centrer.

Le trait solaire que laisse passer la fente tombe sur un prisme de 60 degrés, doué d'un mouvement de rotation autour de son axe ; de cette façon, on peut, ou bien transformer en spectre le faisceau direct de lumière blanche, ou bien, en faisant tourner le prisme de 180 degrés, se donner par la réflexion totale le trait solaire incolore. Derrière le prisme, on juxtapose une lentille cylindrique L de foyer assez long ($0^m,757$), et l'on établit entre la fente et la lentille cylindrique une distance double de la distance focale principale de cette dernière. On recueille ainsi, $1^m,50$ environ plus loin, un spectre assez large ($0^m,15$), et dans lequel toutes les raies depuis A jusqu'à H sont visibles, quand on a disposé le prisme a la déviation minimum. Ce spectre tombe sur une seconde fente F′ qui, montée sur un support spécial, est destinée à choisir dans les rayons séparés ceux sur lesquels doivent porter nos études. On s'attache à faire coïncider avec la fente, dans toute l'étendue de son ouverture, les raies successives

C, E, G.

Pour y parvenir commodément, on a doté la fente de deux mouvements imprimés par deux vis. L'un est un mouvement de bascule qui permet d'incliner la fente à volonté ; le second est un mouvement transversal, qui la transporte parallèlement à elle-même. On est sûr d'opérer ainsi sur des rayons parfaitement définis.

Quand on veut paralléliser la lumière, on dispose derrière la seconde fente une lentille cylindrique qui ait la fente pour foyer. Cette lentille L′ fait l'office d'un collimateur, et les rayons qui doivent interférer peuvent être considérés comme venant de l'infini.

2° *Partie tubulaire.*

Elle est constituée par deux tubes fermés, juxtaposés,

A et B. Ces deux tubes ont une longueur commune que nous avons estimée avec soin. Contre les extrémités soigneusement rodées, nous avons appliqué des glaces parallèles fixées extérieurement au moyen de cire ou de mastic. Nous avions ainsi à notre disposition des vases dont les longueurs étaient parfaitement égales et qui étaient hermétiquement fermés. Ces tubes exerçaient sur la lumière des actions physiques identiques, comme il nous était facile de le reconnaître : quand on les interposait sur le trajet des faisceaux, les franges n'étaient pas déplacées d'une manière sensible. Chacun de ces tubes différentiels portait des tubulures dont l'utilité sera comprise plus tard.

3° *Partie interférente.*

La partie interférente est constituée par les demi-lentilles et le compensateur de M. Billet.

Les demi-lentilles sont placées immédiatement derrière les tubes. La moitié gauche est illuminée par les rayons qui ont traversé le tube de gauche; la moitié droite, par ceux qui ont traversé le tube de droite. Ces deux faisceaux donnent deux images distinctes P' et P'', qui sont foyers principaux des demi-lentilles dans le cas de la lumière parallèle, et foyers conjugués de la fente quand on ne se sert pas de lentille collimatrice.

Le compensateur se dispose sur le banc de diffraction, à l'endroit même où sont formés les deux foyers P' et P'', c'est-à-dire dans la région la plus étroite des faisceaux destinés à l'interférence. Quand on déplace le compensateur en deçà ou au delà de la ligne des foyers, les franges s'altèrent et diminuent d'éclat. Nous croyons utile d'exposer avec quelques détails la théorie des demi-lentilles et du compensateur. Le calcul des particularités offertes par les demi-lentilles a été présenté avec beaucoup d'élégance par M. Billet; nous nous bornerons, dans notre Mémoire, à

jeter sur l'instrument un coup d'œil synthétique. Quant au compensateur, nous apprendrons au lecteur comment, à l'aide d'une graduation, nous l'avons utilisé pour la mesure du transport des franges, à l'instar des appareils d'Arago et de M. Jamin.

4° *Portion oculaire.*

Cette dernière partie de l'instrument se compose d'une loupe *l*, qui donne un grossissement suffisant. Tantôt on est obligé de disposer devant la loupe un verre dépoli et de regarder le phénomène derrière cet écran, tantôt on peut se passer du verre dépoli; l'œil, placé derrière la loupe, aperçoit les franges linéaires qui proviennent de l'intersection des surfaces hyperboliques de Fresnel par le plan focal de la loupe, sans qu'on ait besoin de signaler cette intersection par un écran.

Comme nous le verrons plus loin, le verre dépoli est indispensable dans notre première méthode; il peut être supprimé dans la seconde.

Dans notre deuxième méthode, on installe devant la loupe un fil micrométrique parfaitement vertical. Avant de se repérer avec ce fil dans le système des franges, on a soin de mettre la loupe au point pour apercevoir nettement l'image du fil. Quand cette image ne se trouve pas virtuellement à la distance de la vision distincte, elle est accompagnée de petites bandes fines, qui l'escortent latéralement de part et d'autre, et qui empêchent l'œil de juger nettement de la coïncidence.

Quand les tubes contiennent des fluides de nature différente, ou des fluides de même nature placés dans des conditions différentes de température et de pression, il y a inégalité dans les actions physiques exercées sur la lumière, et cette dissymétrie se traduit à l'œil de l'observateur par une translation de la frange centrale. L'observation de ce remarquable phénomène est due à Arago. Elle était de la

plus haute importance, car elle a conduit à cette conclusion que la vitesse de la lumière diminue quand la force réfringente augmente, conformément au système d'Huyghens. Dans les idées de Newton, c'était le contraire qu'on admettait.

De cette observation féconde Arago a déduit un procédé précieux pour mesurer l'indice de réfraction des corps. Voici le principe de ce procédé.

La frange centrale résulte toujours de la superposition des deux rayons, qui ont mis des temps égaux pour effectuer leur propagation, depuis l'époque où les mouvements ont quitté les centres lumineux P′ et P″ jusqu'à celle où ils se rencontrent. Si donc nous désignons par E la longueur commune des deux milieux traversés, par V′ et V″ les vitesses respectives d'une même lumière dans ces deux milieux, nous aurons :

$$\frac{E}{V'} - \frac{E}{V''} = \frac{p\lambda}{V},$$

p étant le nombre des franges déplacées, V la vitesse de propagation dans l'air de la lumière employée, λ la longueur d'ondulation trouvée dans les tables de M. Mascart.

Multiplions les deux nombres de l'égalité précédente par la vitesse V_1 dans le vide, nous obtiendrons :

$$\frac{EV_1}{V'} - \frac{EV_1}{V''} = p\lambda\frac{V_1}{V};$$

par suite, en désignant par N, N′, N″ les indices absolus de l'air et des deux milieux juxtaposés,

$$EN' - EN'' = p\lambda N,$$

d'où

$$N' = N'' + \frac{p\lambda}{E}N.$$

Comme $\frac{\lambda}{E}$ est extrêmement petit, les variations très-faibles de N′ doivent correspondre à des variations considérables

de p, ce qui assure à la méthode une sensibilité extrême et d'autant plus grande que la longueur commune des tubes interposés est plus grande.

§ I. — Les demi-lentilles de M. Billet.

L'appareil des demi-lentilles réalise une amélioration considérable introduite dans l'expérience célèbre d'Young.

On l'obtient en coupant en deux parties un objectif à l'aide d'un diamant très-fin, et, quand l'artiste est habile, il n'y a aucune perte de matière. D'ailleurs, comme nous le verrons tout à l'heure, il n'y a pas inconvénient, même quand les demi-lentilles ont subi, sur leurs bords internes, une perte de matière qui n'excède pas une certaine limite.

Les demi-lentilles peuvent être sphériques ou cylindriques. Dans le cours de nos recherches, nous nous sommes constamment servi des demi-lentilles cylindriques, parce que les franges obtenues sont beaucoup plus belles et plus pures. Du reste, avec les deux espèces de lentilles, les franges ont une grande vivacité dans les lumières des différentes parties du spectre, aussi bien dans la lumière rouge que dans la lumière violette. Leur éclat est tellement avantageux que l'on peut presque toujours se dispenser de parfaire l'obscurité, car les expériences ne reçoivent aucune atteinte d'un jour qui suffit aux lectures micrométriques de la division du compensateur.

Qu'elles soient sphériques ou cylindriques, les demi-lentilles sont dotées de deux mouvements, l'un de translation, l'autre de rotation (*fig.* 2).

Le premier mouvement, celui de translation, sert à accroître ou à diminuer la distance $O'O''$ des centres optiques, et par suite celle des images réelles P', P'', par lesquelles passent les faisceaux interférentiels.

Le second mouvement, celui de rotation, permet, avec les sphériques, de rendre horizontale la ligne formée par

les deux foyers réels, et, avec les cylindriques, d'amener

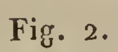
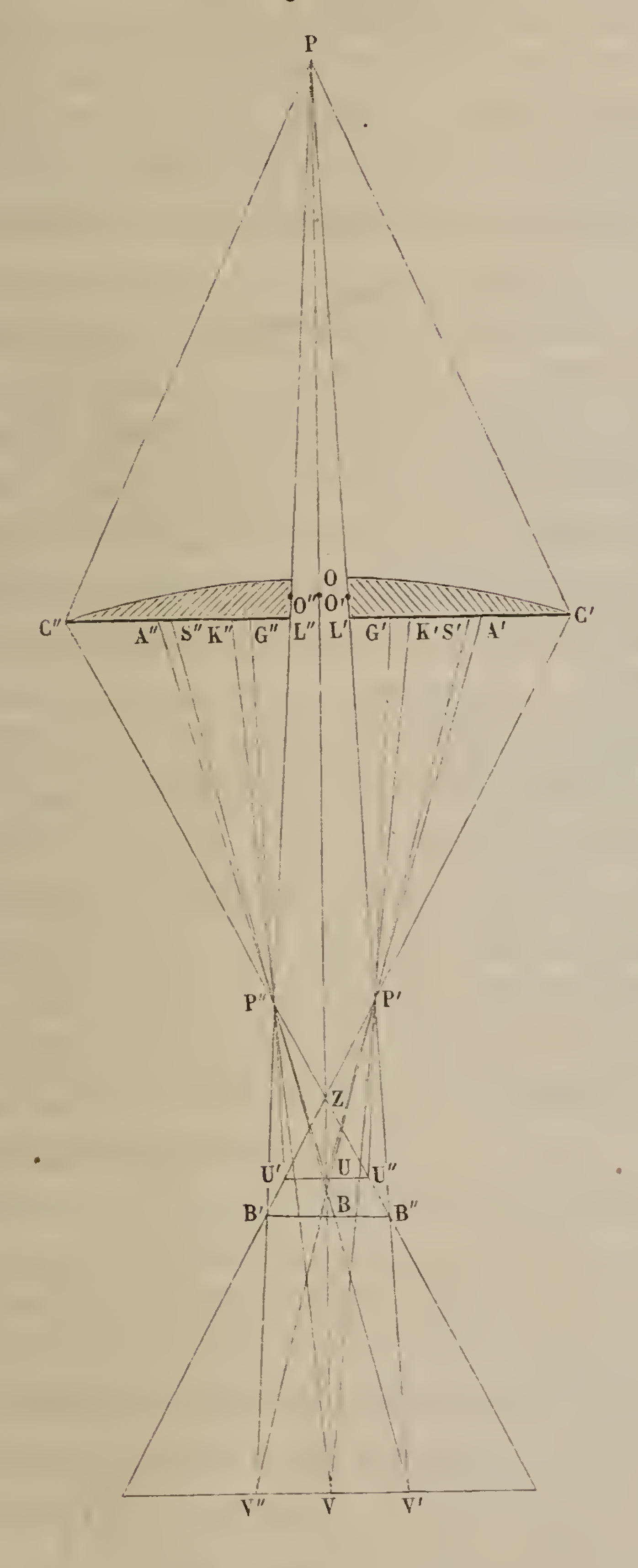


Fig. 2.



au parallélisme les lignes lumineuses qui constituent les images.

Pour produire à volonté ces deux mouvements, on enchâsse les demi-lentilles dans des pièces métalliques, armées d'appendices par lesquels elles se fixent à une plaque plus grande. Pour l'une des demi-lentilles, l'appendice consiste en une vis qui peut la faire avancer ou reculer; pour l'autre, c'est un axe de rotation autour duquel les actions antagonistes d'une vis et d'un ressort produisent deux basculements inverses.

On peut apprécier expérimentalement l'utilité de ces deux mouvements. La rotation de la vis, dans le premier mouvement, resserre ou élargit les franges; elle les resserre, quand on augmente l'écart $O'O''$ des centres optiques; elle les élargit, quand on diminue cet écart. Dans le second mouvement, on voit les franges passer au maximum de beauté, puis s'incliner ou s'altérer au point de disparaître entièrement.

Pour rendre commode le calcul exact du retard apporté par les différents milieux interposés sur le trajet des faisceaux lumineux, il a paru le plus souvent indispensable de paralléliser les rayons qui traversaient les tubes. Nous y parvenions par l'interposition d'une lentille collimatrice, placée de telle sorte qu'elle fût à une distance de la fente F', égale à sa longueur focale principale. La marche des rayons à travers l'appareil est indiquée par la *fig.* 1. La lumière parallèle ne nous a pas servi exclusivement dans nos expériences; quelquefois aussi nous faisions usage de faisceaux qui n'avaient pas été parallélisés; mais alors ils n'étaient recueillis dans nos instruments qu'après avoir parcouru un trajet de $3^m,50$ dans l'air. Comme on le prévoit, dans ces conditions il n'y avait aucune différence entre les résultats obtenus avec ces deux dispositifs.

Les deux moitiés des faisceaux parallèles ou divergents émanant de la fente traversaient les tubes A et B remplis par des milieux aériformes de réfringence inégale. Quand cette inégalité de réfringence était assez forte, nous paral-

lélisions la lumière au moyen de la lentille collimatrice. Quand elle était peu marquée, nous nous contentions de recevoir directement les faisceaux de faible divergence que fournissait la fente.

L'installation de cette lentille collimatrice était une nouvelle difficulté. Il fallait que son axe principal fût parallèle à la fente et aux bords internes des demi-lentilles. Quand cette condition n'était pas réalisée, les franges étaient notablement altérées et leur observation devenait très-difficile dans la lumière violette.

Nous abordons de suite l'étude synthétique des particularités offertes par les demi-lentilles. Cette étude nous est indispensable pour saisir clairement le rôle important de l'écran qui recouvre les parties internes des demi-lentilles et aussi les avantages attribués à certaines positions des principales pièces de notre instrument (*fig.* 2 page 149).

Sur les deux demi-lentilles on reçoit la lumière venant d'un point éloigné P. Chaque verre $C'L'$ ou $C''L''$ fournit un faisceau actif et l'on obtient deux images distinctes P' et P'' de ce point lumineux unique P. Ces deux faisceaux sont accompagnés d'un troisième faisceau transmis directement par l'intervalle compris entre eux. En général, cet éclairement étranger ne nuit pas; en tous cas, on peut l'éliminer en collant sur les faces internes des verres les deux lèvres d'un petit papier noir.

Les rayons qui divergent de l'image réelle P' et ceux qui viennent de P'' se rencontrent en Z; c'est en Z que l'interférence commence par les deux rayons homologues les plus extérieurs $PC'P'$ et $PC''P''$. Si nous nous éloignons de Z sur l'axe de figure PZV, nous rencontrons des franges centrales engendrées par des rayons homologues plus rapprochés des bords internes des demi-lentilles. Si nous nous arrêtons dans un plan déterminé, perpendiculaire à PZV, nous remarquons que les franges qui escortent à droite et à gauche la frange centrale sont dues à des rayons non ho-

mologues, c'est-à-dire à des rayons qui ont traversé les verres à des distances inégales de leurs centres optiques.

Si la lentille est aplanétique, les franges sont distribuées à égale distance les unes des autres, de part et d'autre de la frange centrale. Si la lentille n'est pas absolument aplanétique, le retard des rayons se complique d'une aberration de sphéricité capable d'altérer la position des franges.

Il n'est pas commode de trouver une lentille complétement dépourvue d'aberration de sphéricité. Mais quand on a affaire à des rayons peu divergents, le calcul montre que l'aberration est très-faible, quand la face d'émergence est plane et que l'indice est égal à 1,686, comme cela a lieu à peu près pour le cristal ou flint-glass. C'est pourquoi, dans nos instruments, nous avons toujours eu soin d'employer des lentilles plan-convexes, cylindriques ou sphériques. Avec les cylindriques surtout, les franges étaient distribuées avec une régularité parfaite dans le champ de la vision.

Continuons notre étude synthétique.

En nous éloignant sur l'axe de figure PZV, nous atteignons le plan transversal B′B″, dans lequel la totalité des rayons est utilisée. Dans ce plan, les franges extrêmes sont formées par le concours des rayons les plus dissemblables, c'est-à-dire les plus inégalement distants des centres optiques O′, O″. Avant comme après B′B″, une portion de chaque faisceau interférentiel n'est pas utilisée, en telle sorte que les franges marginales sont constituées par des rayons moins dissemblables. Mais cela demande une explication. Pour un plan antérieur à B′B″, par exemple en U′U″, d'un côté ou de l'autre de la frange centrale U, il y a utilisation des rayons extérieurs extrêmes dans une des demi-lentilles et délaissement de certains rayons intérieurs dans l'autre. Ainsi, à droite de U, les franges disséminées entre U et U″ sont formées par le concours des faisceaux C″P″A″ et A′P′G′ : il y a donc délaissement du faisceau intérieur O′P′G′. A gauche de U, les franges réparties entre U et U′

sont formées par la rencontre des faisceaux C′P′A′ et A″P″G″ respectivement symétriques des précédents, et il y a de même délaissement du faisceau intérieur O″P″G″ symétrique de O′P′G′.

Pour un plan postérieur à B′B″, par exemple en V′V″, il y a au contraire utilisation des rayons intérieurs et délaissement de quelques rayons extérieurs extrêmes. Ainsi, à droite, les franges sont formées par la rencontre des faisceaux actifs O′P′K′ et S″P″K″, et il y a délaissement du faisceau extérieur C″P″S″, qui sortant du champ commun cesse de concourir à la production des franges d'interférence. A gauche de V, les franges naissent de la rencontre des faisceaux O″P″K″ et S′P′K′, et il y a pour la même cause délaissement du faisceau extrême C′P′S′.

On peut prévoir que le maximum du nombre des franges possibles avec une lumière simple aura lieu dans le plan B′B″, puisque c'est dans ce plan que la totalité des rayons est utilisée. Du reste, il est facile de le démontrer par le calcul.

S'il en est ainsi, avant et après le plan du maximum, il y aura deux plans dans chacun desquels se trouvera compris le même nombre de franges. Les positions de ces plans se trouveront définies par leurs distances respectives δ et δ_1 au plan P′P″, et l'on pourrait se proposer de trouver quelle relation existe entre δ et δ_1.

On voit déjà que si l'on veut obtenir un nombre restreint de franges, abstraction faite de leur largeur, il faudra s'écarter du plan B′B″ en avant ou en arrière, et que, si l'on a besoin d'un nombre de franges pour ainsi dire illimité, il faudra chercher la situation de B′B″ dans la configuration adoptée.

Si l'on écarte les centres optiques des demi-lentilles, on diminue la largeur des franges; par le déplacement de la loupe en avant du plan B′B″, on peut atteindre le même résultat, sans agir mécaniquement sur aucune vis.

Si l'on diminue la distance des centres optiques, on augmente la largeur des franges, et ce résultat peut être obtenu en éloignant la loupe derrière le plan B'B''.

Pour une même distance du point lumineux aux demi-lentilles, pour une même position de la loupe sur le banc de diffraction, les franges sont d'autant plus larges que le diamètre apparent de la distance P'P'' est plus faible. On diminue ce diamètre apparent en diminuant l'écartement des centres optiques; mais il est nécessaire de maintenir un intervalle de 3 à 4 millimètres entre les deux moitiés disjointes, afin que les foyers réels P' et P'' ne soient pas tangents ou partiellement superposés et puissent tomber séparément sur les verres du compensateur.

Comme on ne peut pas diminuer autant qu'on le veut l'écart O'O'' des centres optiques, il faut, pour obtenir des franges larges, employer des demi-lentilles ayant un foyer un peu long. Dans les nôtres, la distance focale principale était égale à 55 centimètres environ.

Il est à remarquer que dans la région antérieure à B'B'' le nombre des franges part de zéro. Dans la région postérieure, ce nombre ne devient pas nul, bien qu'il diminue continûment dans les plans successifs qui suivent le plan du maximum. Si donc l'on veut observer un nombre très-restreint de franges, il faut se rapprocher du point Z où l'interférence commence. Mais alors, même avec une lentille à grande distance focale, les franges sont très-fines et, pour les observer directement, il est nécessaire de les regarder avec une lunette, comme dans l'ancien appareil d'Arago.

S'il était possible de séparer les faisceaux interférents au delà de la position où ils se recouvrent complétement, la région qui succéderait au plan du maximum se terminerait en ne donnant plus qu'une frange, comme cela a lieu pour la région qui précède ce plan du maximum. Mais alors on réaliserait, dans la production du phénomène, une

modification avantageuse, car il serait possible de recueillir un système de franges *peu nombreuses* et *assez larges* pour être aperçues nettement. Ces deux conditions sont essentielles pour l'application de notre première méthode.

Pour obtenir la séparation des faisceaux interférents en arrière de la position B'B'', il suffit de recouvrir n'importe comment, par une petite plaque pq, ou par l'écartement des tubes interposés en avant des demi-lentilles, les bords intérieurs de ces dernières. Une lentille, qui coupée a subi une perte de matière, réalise évidemment ce résultat d'une troisième manière.

La *fig.* 3, page 156, montre que la partie commune ne s'étend plus à l'infini et qu'elle se termine en ω. La position de ω dépend de la valeur $2e$ de la somme des quantités $O'O'_1$, $O''O''_1$ supposées égales, abritées ou mises hors d'usage dans chacune des demi-lentilles. Il y aura avantage à donner à l'écran pq une étendue telle que le point ω soit très-reculé, parce que les franges situées dans les plans successifs derrière B'B'' seront beaucoup plus larges. Il faudra donc que la largeur $2e$ soit très-peu supérieure à la largeur limite au-dessous de laquelle le champ commun a une étendue illimitée. Pour les rayons divergents ou parallèles émanant de la fente, cette largeur limite est facile à déterminer immédiatement à la simple inspection des figures.

Dans le premier cas, on a

$$2e = P'P'' - O'O''.$$

Dans le deuxième cas, on a

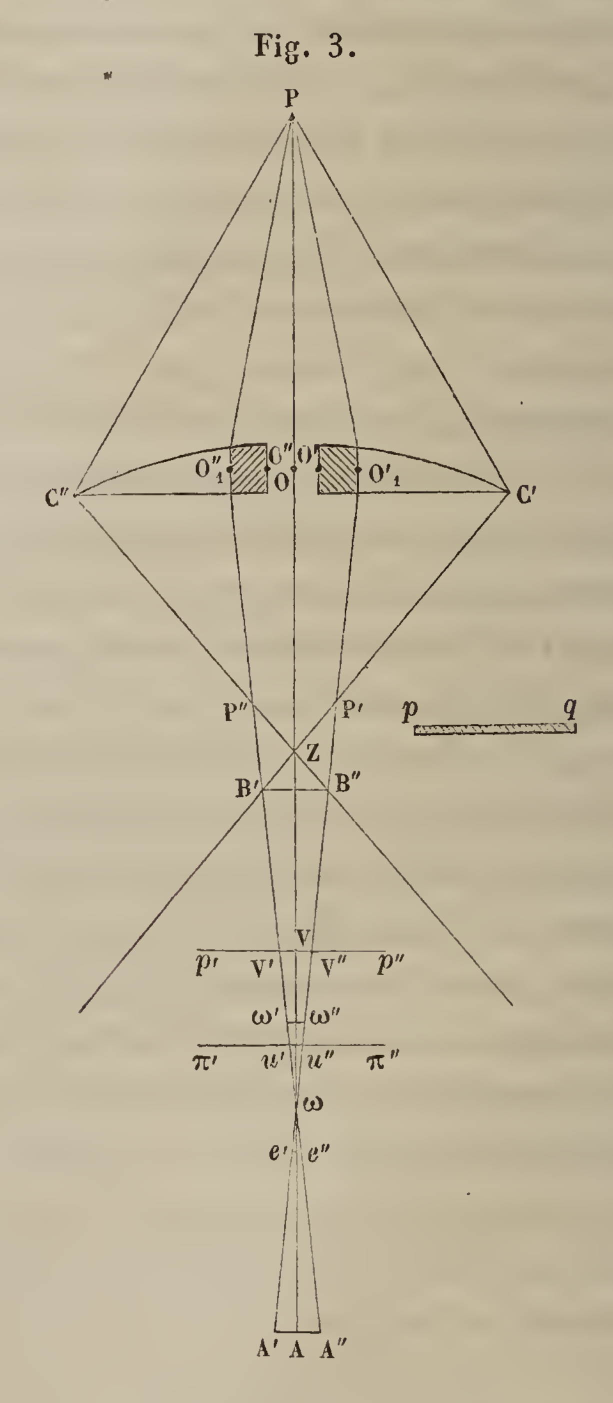
$$2e = P'P'' = O'O''.$$

On peut expérimentalement reconnaître que le nombre des franges va en diminuant continuellement, à mesure que le plan dans lequel on les observe se rapproche du point extrême ω. Voici de quelle manière on procède.

Il est indispensable, pour explorer toute l'étendue du

champ compris entre le plan B′B″ et le point ω, de recevoir les franges sur un verre dépoli et de regarder le phénomène derrière cet écran avec la loupe de Fresnel. La nécessité du verre dépoli sera comprise plus tard, quand nous

Fig. 3.



ferons la description de notre première méthode. Nous nous contentons de faire remarquer que le phénomène est tout aussi net avec cet appendice, pourvu que la lumière soit assez vive et le verre dépoli suffisamment translucide.

Pour constater cette décroissance dans le nombre des franges, il est inutile de compter toutes celles contenues

dans chaque plan. Il suffit, à l'aide du compensateur, d'amener tour à tour la frange extrême de droite et celle de gauche en coïncidence avec l'image d'un fil réticulaire, et de noter la course effectuée par le verre mobile pour opérer le transport total du système. On trouve ainsi que la course va en diminuant à mesure qu'on se rapproche de ω.

Quand le verre dépoli est installé dans un plan assez voisin de ω, dans le plan $V'V''$, par exemple, l'œil aperçoit une bande lumineuse dont la largeur est proportionnelle à $V'V''$, et, de part et d'autre de cette bande lumineuse, deux pénombres $V'p'$ et $V''p''$ engendrées l'une par le faisceau $P'O'_1C'$, l'autre par le faisceau $P''O''_1C''$. Si le verre dépoli est placé dans un plan trop éloigné de ω, il paraît uniformément illuminé, cela tient à ce que le champ de la loupe est plus étroit que le plan que l'on explore.

Mais à mesure qu'on se rapproche de ω, la bande lumineuse se rétrécit, en même temps que les pénombres s'élargissent, comme si ces dernières empiétaient de plus en plus sur la première.

La bande atteint évidemment son minimum de largeur quand le verre est fixé en ω. Quand on dépasse cette position limite, la bande lumineuse est remplacée par une bande noire qui, d'abord étroite, va en augmentant de largeur à mesure qu'on s'éloigne.

§ II. — Compensateur de M. Billet.

L'appareil qui porte le nom de *compensateur* a un double usage :

1° Il sert à rendre les franges visibles, lorsque, par les conditions mêmes de leur production, elles sont réjetées en dehors du champ lumineux où leur observation est possible.

2° Il peut, à l'aide d'une graduation convenable, servir à la mesure de leur déplacement.

On possède plusieurs instruments propres à atteindre ce double but. Nous avons choisi, pour servir d'un façon continue dans nos recherches, le compensateur de M. Billet. L'idée première de cet appareil revient certainement à Arago, ainsi que nous l'a appris la publication posthume de ses œuvres. Mais il n'est pas douteux que M. Billet l'ait retrouvé avant que la description en ait été donnée dans les Mémoires du célèbre physicien.

Décrivons cet auxiliaire, qui nous a été si utile.

Le principe sur lequel reposent les compensateurs d'Arago et de M. Jamin est que l'action d'une lame de verre varie avec l'angle sous lequel elle rencontre le rayon dont elle doit modifier la marche. Dans le compensateur de M. Billet, les lames restent normales aux rayons incidents; seulement l'épaisseur de l'une d'elles peut croître par degrés insensibles, entre deux limites différant entre elles d'une petite quantité.

Voici comment on construit ce compensateur :

On taille un long prisme de verre sous un angle extrêmement aigu. A l'extrémité la plus mince, on coupe un morceau de $0^m,015$ de longueur environ et on l'applique en le retournant sur la partie principale. On forme ainsi un système équivalant à une lame à faces parallèles, dont l'épaisseur peut varier entre deux certaines limites. Le petit prisme est mastiqué dans une petite ouverture circulaire, dont il couvre juste la moitié. Le grand prisme peut glisser le long du premier et réaliser ainsi avec continuité la totalité des épaisseurs comprises entre les deux limites extrêmes. Ce dernier prisme est affecté d'un mouvement très-lent, qui lui est communiqué à l'aide d'une vis micrométrique, et il est encadré dans une monture métallique qui porte une division en demi-millimètres. Cette division défile devant un vernier au dixième, ce qui permet d'évaluer les vingtièmes de millimètre. Pour réaliser l'épaisseur zéro, on oppose à ces deux verres, sur l'autre moitié de

l'ouverture circulaire, un verre à faces parallèles dont l'épaisseur équivaut à celle du système des prismes, pour un certain état de recouvrement. A cet état répond le zéro de l'échelle, et, quand on le connaît pour une couleur, il est déterminé pour les différentes lumières. Pour obtenir le zéro, on opère dans la lumière blanche; à cet effet, sur la frange centrale d'un système de franges fournies par les demi-lentilles, on ajuste le fil réticulaire de la loupe. Ensuite, sur le trajet des deux faisceaux engendrés par les demi-lentilles, on interpose le compensateur, en ayant soin que les points lumineux tombent, l'un sur les prismes, l'autre sur le verre antagoniste voisin. En général, les franges n'apparaissent plus, et, pour les rétablir, on fait jouer la vis micrométrique, et l'on arrive bientôt à remettre en coïncidence exacte le fil et le milieu de la frange centrale, blanc entre deux noirs. La division obtenue alors sur l'échelle est le zéro : il est à $31^{mm},5$ du bout mince dans le compensateur dont nous nous sommes servi.

Il faut maintenant apprendre au lecteur comment on effectue la graduation de l'instrument.

On peut y parvenir au moyen d'une formule simple, qu'il est facile d'établir. En effet, la différence entre le retard produit par le verre antagoniste et le retard dû au prisme mobile dans une certaine position, est liée à la longueur d'onde λ, au nombre de vibrations N qui représente le déplacement de la frange centrale, par la relation suivante :

$$K\frac{\Delta}{L}(n-1) = N\lambda = R,$$

Δ étant la différence des épaisseurs extrêmes,

L la longueur du prisme comptée entre les deux régions où ces épaisseurs se réalisent,

K le nombre de divisions dont le long prisme a glissé,

R le retard total correspondant au déplacement K,

n l'indice de réfraction du verre qui constitue le prisme pour la couleur de longueur d'onde λ.

Il est à remarquer qu'il faudrait connaître n, non-seulement pour la lumière blanche, mais encore pour toutes les couleurs du spectre, si l'on se servait exclusivement de cette formule pour effectuer la graduation de l'instrument. De plus, il serait nécessaire de mesurer la différence Δ des épaisseurs extrêmes au moyen du sphéromètre.

Toutes ces mesures sont délicates, et, quant à celle de n, elle n'est pas susceptible d'une précision extrême, tant qu'on fait usage de cette méthode grossière, qui repose sur l'emploi d'un goniomètre n'atteignant que la minute.

Pour la lumière blanche, il est indispensable de recourir à la formule précédente, parce que le nombre des franges obtenues dans cette lumière est trop faible. Mais, pour les autres couleurs, il est préférable de graduer directement le compensateur.

Graduations dans la lumière blanche.

Δ et L ont été déterminés au moyen des instruments de mesure ordinaires. L a été trouvée égale à 120 millimètres et Δ à $1^{mm},213$. Ainsi la variation d'épaisseur par chaque millimètre de course était de $0^{mm},0101$.

Au lieu de chercher n sur un prisme, qui a un angle réfringent très-petit, nous l'avons déterminé sur le verre antagoniste parallèle à ce prisme. Il est commode de constituer ce dernier verre par plusieurs verres indépendants, qui, assemblés par des charnières ou mobiles dans des coulisses, peuvent aisément s'enlever. Le nôtre était formé par deux verres d'égale épaisseur, ayant chacun $2^{mm},876$.

Les prismes et les verres parallèles appartenaient à la même variété de verre.

Pour déterminer l'indice de réfraction des glaces minces, comme celles dont il est ici question, nous nous sommes servi du procédé de M. Fizeau, que nous rappellerons.

« Si l'on place près d'une règle divisée une glace à faces parallèles, de manière que le bord de la glace se ter-

mine à la moitié des traits qui marquent les divisions, on verra les divisions, à la fois à travers la glace et directement. La moitié de la hauteur des traits sera vue directement, l'autre moitié à travers la glace. Si celle-ci est placée normalement à la direction du rayon visuel, les deux moitiés du trait vers lequel on vise se correspondent exactement; si la glace est inclinée sur le rayon visuel, il n'en sera plus de même, la moitié du trait vu à travers la glace sera déplacée par l'effet de la réfraction, et ne correspondra plus à l'autre moitié vue directement. Mais, en inclinant convenablement la glace, on pourra faire que ce déplacement soit précisément égal à 1, 2, 3,... divisions, de sorte que ce soit la première, deuxième, troisième, etc., des divisions voisines qui, vue à travers la glace, vienne coïncider avec le prolongement du trait vu directement. L'observation étant faite au moyen d'un cercle divisé qui permette de mesurer l'angle dont la glace doit être inclinée pour produire un déplacement de x divisions, on calcule l'indice de réfraction au moyen de la formule suivante :

$$\operatorname{tg} r = \operatorname{tg} i \left(1 - \frac{x}{e \sin i}\right);$$

x est le nombre des divisions supposées des millimètres, e l'épaisseur de la lame en millimètres. »

En utilisant ce procédé ingénieux, nous avons trouvé, par une série de mesures concordantes, le nombre

$$n = 1,529$$

pour l'indice moyen de réfraction des verres du compensateur.

Graduation dans une lumière élémentaire.

Nous avons effectué la graduation directement. A cet effet, nous disposions le compensateur sur le banc de dif-

fraction, à l'endroit même où les lignes lumineuses des foyers étaient le plus fines. Puis nous déplacions le support de la loupe, jusqu'à ce que l'œil pût apercevoir derrière elles les franges contenues dans le plan du maximum. On faisait jouer les vis des diverses pièces pour amener le phénomène au maximum de beauté. Tout le champ de la vision était illuminé et occupé par des franges vives et pures : leur nombre était considérable, car, pour trouver les marginales du système, il fallait une longue course du compensateur, en haut et en bas. Dans ces conditions, le résultat préliminaire que nous cherchions était atteint. Cela fait, nous arrêtions le fil réticulaire sur une frange obscure, située dans le voisinage de la limite droite du système des franges, et nous lisions la division de l'échelle située en regard du zéro du vernier : soit α cette division. En soulevant le prisme mobile, les franges étaient transportées vers la droite. On comptait avec soin les occultations du fil réticulaire avec les franges noires qui passaient ; on arrêtait la course du compensateur, quand on avait atteint le voisinage de la limite gauche ; on lisait de nouveau sur l'échelle ; soit α' la division obtenue, $\alpha - \alpha'$ est le nombre de millimètres et de fractions de millimètre, auquel correspond le transport des N franges comptées. Donc le transport d'une frange correspond à une course

$$\frac{\alpha' - \alpha}{N}.$$

Pour chaque couleur, on répétait la même opération: Nous avons vérifié que, pour une même couleur, la même course du compensateur produisait toujours le déplacement d'un même nombre de franges, quelle que soit la région du prisme mobile frappée par les foyers lumineux. Pour cela, nous avions à notre disposition une série de verres parallèles dont l'épaisseur était égale au tiers ou au quart de la différence Δ des épaisseurs extrêmes. Nous appliquions un ou plusieurs de ces verres sur la lame à épais-

seur fixe du compensateur; et nous procédions à la recherche de la relation entre la course et le nombre des franges transportées, comme il a été dit précédemment.

De cette façon, il nous était facile d'embrasser toute l'étendue de l'échelle. Nous avons reconnu qu'en un endroit quelconque de cette dernière, le rapport entre la course mesurée et le nombre des franges comptées était parfaitement constant, ce qui est une garantie de la perfection de la surface des prismes.

Pour un déplacement de dix franges, il faut, dans le rouge de la raie C, $\frac{24,1}{20}$ de division, dans le vert de la raie E $\frac{20}{20}$, et, dans le violet de la raie G $\frac{16}{20}$.

Enfin, si l'on calcule, par la formule de la page 159, le nombre de divisions qui appartient au blanc, en supposant $\lambda = 0,000\,550$, on trouve $\frac{20,56}{20}$ de division.

Ces quatre déterminations ont été inscrites sur la monture métallique de notre compensateur.

Nous allons maintenant entreprendre la description des méthodes au moyen desquelles nous avons obtenu les résultats contenus dans ce Mémoire.

CHAPITRE III.

INDICES DES GAZ POUR LES LUMIÈRES ÉLÉMENTAIRES. DISPERSIONS DES GAZ.

§ I. — Première Méthode.

Dans cette méthode, nous réduisons le nombre des franges obtenues dans la lumière homogène, afin de pouvoir reconnaître la centrale aussi facilement que dans la lumière blanche.

A cet effet, nous fixons sur les demi-lentilles l'écran limitateur qui produit en ω la séparation des faisceaux et nous lui donnerons une largeur très-peu supérieure au minimum, pour que le point ω soit reculé le plus possible des centres P' et P''. Nous disposons les deux tubes diffé-

rentiels entre la lentille collimatrice et les demi-lentilles cylindriques, en prenant la précaution de placer le plan moyen vertical de séparation des tubes, parallèlement aux bords intérieurs des demi-lentilles, et à égale distance de ces bords. Puis nous cherchons sur un écran les lignes brillantes conjuguées qui constituent les deux foyers réels, et nous jugeons si leur éclairement est égal. Si ces deux lignes ne sont pas également éclairées, auquel cas les deux tubes ne sont pas également illuminés, nous agissons dans un sens convenable sur la lentille collimatrice, pour modifier son orientation. Du reste, en mettant l'œil derrière la loupe, on juge encore mieux de l'égale illumination des tubes, par l'égale intensité lumineuse des deux pénombres dont nous avons parlé plus haut (*fig.* 3 page 156).

Nous nous attachons ensuite à obtenir les franges avec le maximum de beauté; la condition nécessaire et suffisante est le parallélisme parfait de la fente et des bords intérieurs des demi-lentilles. On réalise ce parallélisme à l'aide des mouvements de bascule dont sont dotées la fente et les demi-lentilles. Pour la fente, ce mouvement est imprimé par une vis placée à la partie inférieure du support; pour les demi-lentilles, il est communiqué par une vis spéciale fixée à la partie supérieure de la monture métallique.

Quand les franges apparaissent nettes et pures, on place devant la loupe un écran de verre dépoli, d'une faible épaisseur, et on éloigne ou on rapproche la loupe de l'écran jusqu'à ce que les franges se trouvent à la distance de la vision distincte. On fait glisser le support de la loupe vers ω, où le champ commun des deux faisceaux interférentiels est le plus étroit. On observe alors une bande lumineuse, escortée, à droite et à gauche, de deux pénombres; les bords de cette bande sont parallèles aux bords internes des demi-lentilles, et le milieu est occupé par des franges qui se détachent nettement sur ce fond lumineux.

Cela fait, on dispose sur le banc de diffraction le chariot

du compensateur, en ayant soin que les foyers illuminent les deux verres : cela est toujours possible au moyen de la vis qui déplace latéralement le support. Il faut placer le compensateur à l'endroit même ou les deux lignes sont le plus fines, pour que le phénomène ne soit pas altéré. Si les franges ont disparu, on les restaure, en agissant convenablement sur le compensateur.

Quand tout est disposé, comme nous venons de le dire, on procède à la mesure des indices.

Nous avons commencé par étudier la dispersion de l'air.

Les deux tubes ont été remplis d'air parfaitement sec et purgé d'acide carbonique : pour effectuer ce remplissage, nous nous sommes servi des méthodes connues de Rudberg et de M. Regnault. Le tube A porte deux tubulures *a* et *a'*; l'une était mise en communication avec une série de tubes en U, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré et d'une solution concentrée de potasse; l'autre était reliée par un tube en caoutchouc avec une machine pneumatique. Nons faisions le vide plusieurs fois, et nous étions sûr que dans le tube A l'air humide était remplacé par de l'air qui, ayant séjourné sur la ponce, était complétement desséché et purifié. Nous fermions avec un bouchon la tubulure qui était reliée à la machine pneumatique; nous laissions l'autre en communication avec les tubes desséchants, et ainsi nous avions enfermé dans le compartiment A de l'air sec à une pression variable, donnée à un instant quelconque par un baromètre voisin.

Le tube B porte trois tubulures, *b*, *b'*, *b''*; *b* était mis en communication avec les tubes desséchants, *b'* avec le manomètre, *b''* avec la machine pneumatique.

Le manomètre dont nous nous servions était composé de deux tubes verticaux parallèles. L'une des branches restait toujours ouverte à son extrémité supérieure; la deuxième branche était reliée à la tubulure *b'* du compartiment B. Ces deux tubes étaient enchâssés à leur partie inférieure

dans une même garniture métallique, munie d'un robinet qui servait à établir ou à intercepter à volonté la communication entre les deux branches. Elles étaient remplies de mercure, et dans chacune d'elles le niveau s'élevait à la même hauteur, car nous avions intercepté la communication pendant la manœuvre de la machine pneumatique. Quand l'air humide avait été remplacé par de l'air sec, on rétablissait la communication et on fermait la tubulure b; on était sûr d'avoir enfermé dans le tube B de l'air sec sous une pression lue à ce moment sur le baromètre.

Alors nous nous attachions à trouver la frange centrale et à l'arrêter sur le fil réticulaire de la loupe. Voici comment on y parvenait.

La loupe avait été amenée dans le voisinage de la région où les deux faisceaux interférents, se séparant, cessaient de se superposer. En ω, les franges devaient, sinon être réduites à une seule, du moins exister en petit nombre. Mais comment faire pour les recueillir? La loupe ne pouvait être disposée en ω (*fig.* 3 page 156), car on aurait aperçu derrière son verre, non plus les franges formées en ω, mais bien celles contenues dans un plan $\omega'\omega''$ antérieur à ω. Or le plan $\omega'\omega''$ a une étendue transversale notable; il contient donc un nombre de franges trop grand pour qu'on puisse reconnaître avec certitude la centrale : le bénéfice de la disposition serait perdu.

La loupe ne peut pas non plus être placée derrière ω, car on ne recueillerait pas seulement la frange unique ω, mais le système de celles qui résulteraient du concours des rayons limites $\omega A'$ et $\omega A''$ et des rayons voisins rendus convergents par l'intermédiaire de la loupe. Cela tient à ce que l'oculaire a un diamètre plus large que la distance $e'e''$ des faisceaux. D'ailleurs, même en nous plaçant dans des conditions convenables pour obtenir un petit nombre de franges, au moyen de ces rayons deux fois réfractés à travers les demi-lentilles et la loupe, le système est toujours

noyé dans un mélange de bandes de diffraction déterminées par l'écran pq. C'est ce que nous avons facilement reconnu quand nous avons tenté l'expérience.

Pour recueillir la frange ω, nous avons eu recours à l'ancien procédé de Fresnel. En avant de la loupe, dans le tuyau qui la porte, nous avons enchâssé notre écran de verre dépoli. Sur ce verre, on voyait une bande lumineuse escortée, à droite et à gauche, des deux pénombres $u''\pi''$ et $u'\pi'$. La pénombre $u'\pi'$ est due au seul faiscau $P'O'_1C'$; la pénombre $u''\pi''$ est produite par l'autre, $P''O''_1C''$; la bande lumineuse doit sa vivacité prédominante à la superposition partielle des deux faisceaux précédents.

Quand on s'éloigne de ω, en se rapprochant des demi-lentilles, on voit la bande augmenter de largeur. Quand, au contraire, on s'éloigne de ω dans la direction opposée, elle se rétrécit, finit par disparaître et se trouve remplacée par une bande noire qui croît en largeur, comme il est facile de le prévoir en consultant la figure.

Mais par un déplacement lent de la loupe sur le banc de diffraction, il est toujours possible de recueillir une bande brillante d'une largeur minimum. Dans ces conditions, on est sûr d'être très-près de ω et d'obtenir un petit nombre de franges situées dans la bande brillante. Alors, comme le faisait Fresnel, je promenais mon œil armé de la loupe dans le prolongement des franges, je les voyais encore très-nettement et elles étaient en petit nombre.

Supposons que nous ayons mis, du côté du tube B, le verre à épaisseur variable du compensateur, et que nous ayons amené les franges dans le milieu de la bande lumineuse. Si l'on descend le prisme mobile, c'est-à-dire si l'on diminue l'épaisseur de la lame à faces parallèles, formée par l'ensemble des deux prismes superposés, les franges se transportent de B vers A. Les franges extrêmes de gauche s'éteignent une à une en se confondant dans la pénombre située du même côté que A, dans la pénombre $u'\pi'$, par

exemple. A chaque frange qui disparaît aussi à gauche, correspond, à la droite du système, l'apparition d'une nouvelle frange émergeant de la pénombre $u''\pi''$. Mais comme le nombre des franges est limité, il arrive nécessairement un moment où la frange extrême de droite coïncide avec le bord u'' de la pénombre $u''\pi''$, située du même côté que B. La *fig.* 3 *bis* indique à ce moment la situation des franges

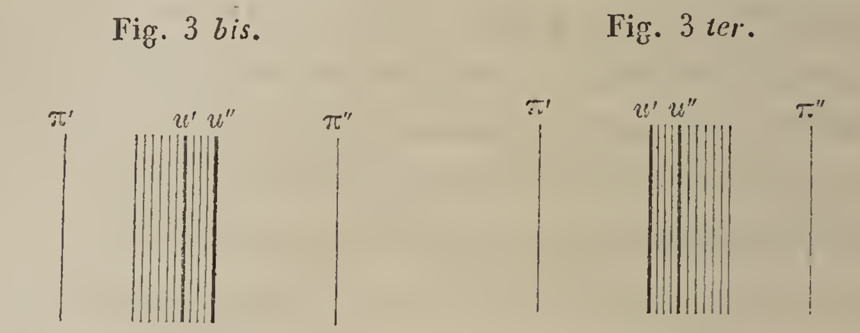


Fig. 3 *bis*. Fig. 3 *ter*.

par rapport aux deux pénombres. Nous lisons alors la division du compensateur, en regard de laquelle s'arrête le zéro du vernier : soit α cette division.

Maintenant, élevons le prisme mobile ; les franges seront transportées de A vers B ; les mêmes apparences se reproduiront en sens inverse (*fig.* 3 *ter*), et il y aura bientôt coïncidence de la frange gauche extrême avec le bord u' de la pénombre $u'\pi'$. Faisons une seconde lecture sur la graduation du compensateur : soit α' le résultat observé.

Nous prenons la moyenne

$$\frac{\alpha + \alpha'}{2}.$$

C'était la division qui, dans les conditions de l'expérience, servait de point de départ. En amenant la division $\frac{\alpha + \alpha'}{2}$ en regard du zéro du vernier, on était sûr d'avoir équilibré les deux tubes au point de vue des retards ; d'ailleurs, nous nous assurions qu'en répétant plusieurs fois ces moyennes nous trouvions toujours le même nombre.

Ces préliminaires de l'expérience étant achevés, nous faisions diminuer la pression dans le tube B. La tubulure b''

n'était pas immédiatement reliée à la machine pneumatique; on avait interposé entre la tubulure et la machine un ballon qui avait dû servir à l'expérience de Clément et Désormes. L'usage de ce ballon à vaste capacité nous semblait indispensable. En effet, le robinet de notre machine pneumatique ne gardait pas le vide parfaitement; la rentrée de l'air, qui s'effectuait lentement et en petite quantité, ne produisait pas d'effet sensible sur la force élastique de l'air contenu dans le ballon et consécutivement sur la position des franges. Quant on voulait arrêter la pression à un point quelconque, il suffisait d'intercepter la communication par le robinet de la machine pneumatique. La distance des niveaux, dans les deux branches du manomètre, équivalait à la différence $H - H'$ des pressions; elle était relevée avec un excellent cathétomètre de Gambey qui donnait le centième de millimètre. La température du mercure et celle du gaz contenu dans les deux tubes étaient identiques, à cause du voisinage des appareils; cette température commune était donnée par la moyenne de plusieurs thermomètres sensibles.

Il suffisait de connaître, comme le montrera plus tard notre formule,

La différence $H - H'$,

Le nombre K des franges transportées,

La température t,

Et la longueur d'ondulation λ de la lumière employée.

λ était fournie par les tables de M. Mascart. Le compensateur gradué fournissait K de la manière suivante.

Par suite de la diminution de la pression, les franges ont quitté, vers la gauche, le champ de la loupe. Pour les voir réapparaître, il faut élever le verre mobile du compensateur. On s'arrête quand la première frange de droite du système couvre le bord de la pénombre située du côté de B, et on fait la lecture habituelle. On élève encore le verre, et on s'arrête, une seconde fois, quand, à gauche, la dernière

frange couvre le bord de la pénombre située du côté de A.

Soient β et β' les résultats de ces lectures, $\frac{\beta+\beta'}{2}$ est évidemment la division qui correspond à la frange centrale. Ainsi, pour compenser les retards provoqués par la diminution de pression, il a fallu transporter le zéro du vernier de la division $\frac{\alpha+\alpha'}{2}$ à la division $\frac{\beta+\beta'}{2}$. La différence est

$$\frac{\beta+\beta'}{2}-\frac{\alpha+\alpha'}{2}.$$

La graduation du compensateur donne, pour toute couleur, le nombre de franges qui correspond à ce glissement du verre mobile.

Voyons maintenant comment on peut calculer l'indice.

Soient V et V′ les vitesses de la lumière dans les deux tubes. Les franges se déplacent du côté du tube où la pression est la plus forte : soit $K\lambda$ la différence de marche estimée au moyen du compensateur. Les temps employés par la lumière pour parcourir la longueur E des tubes et la différence de marche $K\lambda$ sont respectivement

$$\frac{E}{V},\quad \frac{E}{V'},\quad \frac{K\lambda}{V}.$$

Si la compensation est réalisée, nous aurons l'égalité

$$\frac{E}{V}-\frac{E}{V'}=\frac{K\lambda}{V}.$$

Cela suppose que l'air renfermé dans l'un des tubes transmet la lumière avec la même vitesse que l'air atmosphérique, ce qui sera toujours sensiblement vrai, à cause de la petitesse de $K\lambda$.

En multipliant les deux membres de l'égalité précédente par la vitesse V_1 dans le vide, on a

$$E\frac{V_1}{V}-E\frac{V_1}{V'}=K\lambda\frac{V_1}{V},$$

ou bien, conformément à la définition de l'indice absolu,

$$EN - EN' = K\lambda N.$$

N et N' sont les indices absolus du même gaz contenu dans les tubes sous les pressions respectives H et H'.

De cette dernière équation on tire

$$N' = N\left(1 - \frac{K\lambda}{E}\right).$$

Élevant au carré et négligeant le terme qui contient λ^2, il vient

$$N'^2 = N^2\left(1 - \frac{2K\lambda}{E}\right)$$

et, par suite,

$$(1) \qquad N'^2 - 1 = N^2\left(1 - \frac{2K\lambda}{E}\right) - 1.$$

Mais, d'autre part, on sait que, pour un même gaz pris à la même température et sous des pressions différentes H et H', on a sensiblement vérifié la loi exprimée par la formule

$$(2) \qquad \frac{N'^2 - 1}{H'} = \frac{N^2 - 1}{H}.$$

En remplaçant, dans la formule (1), la valeur de $N'^2 - 1$, tirée de (2), et en faisant approximativement la division, on obtient

$$N^2 - 1 = \frac{2K\lambda}{E}\,\frac{H}{H - H'}.$$

Voilà la valeur de la puissance réfractive de l'air sec sous la pression H et à la température *t*.

On l'obtiendra aisément à la pression normale de 760 millimètres à la température de zéro. On a, en effet, si N_0 représente l'indice normal,

$$\frac{N_0^2 - 1}{760} = \frac{N^2 - 1}{H}(1 + at),$$

d'où l'on déduit

$$N_0^2 - 1 = \frac{760}{H - H'}(1 + at)\frac{2K\lambda}{E}$$

et

$$N_0 = \sqrt{1 + \frac{760}{H - H'}(1 + at)\frac{2K\lambda}{E}}.$$

Les valeurs de N_0 ont été trouvées différentes pour les différentes lumières.

Si pour la raie C on a N_{C_0},
» E » N_{E_0},
» G » N_{G_0},

les dispersions partielles seront

$$N_{E_0} - N_{C_0}$$

et

$$N_{G_0} - N_{E_0},$$

et la dispersion totale

$$N_{G_0} - N_{C_0}.$$

Quand on fait usage de la méthode interférentielle, il est inutile d'introduire la notion du pouvoir dispersif sous la définition qu'on lui donne dans les Traités de Physique. Lorsqu'on se sert du prisme pour disperser la lumière, on indique, par la valeur du pouvoir dispersif, le rapport de l'angle des rayons extrêmes à la déviation du rayon moyen ou le rapport de l'angle de dispersion à la réfraction moyenne. On comprend que, pour nous, ce rapport n'ait aucune utilité, et qu'il nous suffise, pour représenter le phénomène, des différences des indices. Ces différences sont proportionnelles aux différences des inverses des vitesses respectives des lumières rapportés aux raies C, E, G.

Quand on voulait étudier la dispersion d'un autre gaz que l'air, la chose était commode. Les tubulures *b* et *a* des tubes B et A portaient chacune un conduit de caoutchouc,

qui s'abouchait dans un conduit principal, mis en communication avec le réservoir du gaz par l'intermédiaire d'un robinet.

On faisait d'abord le vide dans l'appareil, puis, en tournant le robinet, on introduisait le gaz sec. On répétait l'opération cinq ou six fois; après quoi on laissait rentrer définitivement le gaz et on fermait le conduit.

Les deux tubes se trouvaient alors pleins, à la pression atmosphérique ambiante, du fluide qu'on avait l'intention d'étudier.

Cela fait, on réglait la position des franges, c'est-à-dire qu'on ramenait le compensateur à la division $\frac{\alpha + \alpha'}{2}$, qui servait de point de départ; on diminuait ensuite la pression. Les franges se déplaçaient et on les ramenait par le compensateur à leur position initiale. Il suffisait, pour obtenir dans chaque lumière une valeur de l'indice du gaz, d'estimer la différence $H - H'$ des pressions et la température, et de faire la lecture ordinaire sur la graduation du compensateur.

Quand le gaz attaquait le mercure, comme le chlore, on modifiait la méthode.

Le tube A était rempli de chlore, le tube B d'air sec. Comme l'indice de réfraction du chlore est bien supérieur à celui de l'air, les franges avaient éprouvé un transport considérable du côté du tube A; mais on arrivait toujours à réaliser la compensation des retards. Seulement, la formule qui fournit la valeur de l'indice a changé; on est obligé de faire usage d'une autre formule que l'on obtient de la manière suivante. Appelons V la vitesse, dans l'air, de la lumière employée, V' la vitesse de la même lumière dans le gaz étudié. Si le nombre des franges transportées est trouvé égal à K, on aura

$$\frac{E}{V'} - \frac{E}{V} = \frac{K\lambda}{V},$$

ou, en appelant N′ et N les indices du chlore et de l'air, sous la pression H et à la température t,

$$EN' - EN = K\lambda N. \tag{1}$$

Ici K est positif parce que N′ est plus grand que N à la même température et à la même pression. Si c'était le contraire, K serait considéré comme négatif, et la formule subsisterait toujours.

De la formule (1) on déduit

$$N' = N\left(1 + \frac{K\lambda}{E}\right). \tag{2}$$

Si l'on veut avoir la valeur N'_0 de l'indice normal du gaz, on se sert de la relation déduite de la loi des pouvoirs réfringents :

$$(N_0'^2 - 1)\frac{H}{760(1 + at)} = N'^2 - 1. \tag{3}$$

Or, de l'équation (2) on tire

$$N'^2 - 1 = N^2\left(1 + \frac{2K\lambda}{E}\right) - 1. \tag{4}$$

En comparant (3) à (4), on a

$$\frac{H}{760(1 + at)}(N_0'^2 - 1) = N^2\left(1 + \frac{2K\lambda}{E}\right) - 1. \tag{5}$$

Remplaçons maintenant dans (5) N^2 par sa valeur en fonction de N_0^2, l'égalité précédente se transforme et devient finalement

$$N_0'^2 - 1 = N_0^2 - 1 + \frac{2K\lambda}{E}\left[N_0^2 - 1 + \frac{760(1 + at)}{H}\right].$$

On en déduit aisément la valeur normale N'_0.

En effet :

$N_0^2 - 1$ est connu pour toute couleur;

K est donné par le compensateur;

H par le baromètre.

Ce même procédé peut être employé pour tenter des vérifications. Ainsi, les indices de réfraction de l'oxygène et de l'azote, par exemple, étant déterminés, quand on procède aux mesures des mêmes éléments pour l'acide carbonique, on remplit le tube B avec ce dernier gaz, et le tube A, soit avec l'oxygène, soit avec l'azote. Les gaz contenus dans les compartiments juxtaposés sont à la même pression et à la même température.

L'indice N'' du gaz à la pression H et à la température t se déduit de la formule

$$EN'' - EN' = K\lambda N,$$

dans laquelle N' désigne l'indice du gaz oxygène ou azote, et N celui de l'air dans les mêmes conditions.

La valeur N'' conduit aisément à la valeur normale N''_0.

On peut comparer la valeur N''_0 obtenue par ce procédé à celle que fournit la méthode directe. Nous avons essayé cette vérification sur l'acide carbonique, et elle est venue confirmer nos déterminations antérieures de la manière la plus heureuse.

On conçoit, d'ailleurs, que le champ de pareilles vérifications soit très-étendu; nous nous sommes contenté de soumettre notre première méthode à une seule épreuve.

Nous présentons maintenant un exemple complet des calculs pour l'air, et nous résumons nos résultats pour chacun des cinq autres gaz dont nous avons étudié les dispersions à l'aide de cette méthode.

Ces cinq gaz sont :

L'Azote,
L'Oxygène,
L'Hydrogène,
L'Acide carbonique,
Le Chlore.

INDICES DE L'AIR POUR LES LUMIÈRES ÉLÉMENTAIRES.

Lumière de la raie C ($\lambda = 0,000656$).

H — H′	t	$N_0^2 - 1$	K
mm	°		
79,6	19,0	0,000515	47,10
178,26	21,0	0,000513	104,36
366,02	23,5	0,000517	214,14
390,0	22,0	0,000517	229,33
498,25	25,4	0,000513	287,40
599,0	25,2	0,000517	348,41
677,76	25,2	0,000517	394,23
127,54	″	0,000514	420,73
		Moy. 0,0005153	

Lumière de la raie E ($\lambda = 0,000526$).

H — H′	t	$N_0^2 - 1$	K
mm	°		
70,22	17,0	0,000608	61,60
246,67	18,2	0,000608	215,52
327,42	19,0	0,000604	283,41
574,15	23,0	0,000609	494,31
650,26	23,0	0,000611	561,66
730,22	23,1	0,000610	629,70
		Moy. 0,0006083	

Lumière de la raie G ($\lambda = 0,000429$).

H — H′	t	$N_0^2 - 1$	K
mm	°		
70,6	18,2	0,0006309	90,14
150,0	18,2	0,000631	203,04
492,25	23,0	0,0006314	538,74
597,32	22,9	0,0006320	613,74
702,88	21,0	0,0006315	774,61
711,27	21,0	0,0006311	783,37
		Moy. 0,0006313	

De la moyenne des résultats contenus dans chacun de ces tableaux, on déduit successivement pour les indices de l'air correspondant aux trois raies C, E, G,

$$N_{C_0} = 1,0002576,$$
$$N_{E_0} = 1,0003041,$$
$$N_{G_0} = 1,0003156.$$

INDICES DES CINQ AUTRES GAZ ÉTUDIÉS PAR LA PREMIÈRE MÉTHODE.

NOMS DES GAZ.	N_{C_0} (Raie C).	N_{E_0} (Raie E).	N_{G_0} (Raie G).
Azote.............	1,0002559	1,000302	1,0003229
Oxygène..........	1,000562	1,0002989	1,0003136
Hydrogène.......	1,000129	1,000140	1,000153
Chlore............	1,000699	1,000792	1,000840
Acide carbonique..	1,000395	1,000456	1,000496

REMARQUE IMPORTANTE SUR CETTE PREMIÈRE MÉTHODE.

La disposition que nous avons imaginée dans cette première méthode nous a réussi. Cependant elle entraîne avec elle un inconvénient, l'usage du verre dépoli, qui peut être supprimé dans les conditions ordinaires, mais qui, croyons-nous, est ici indispensable.

En outre, nous signalons une précaution à prendre dans l'application de cette première méthode, quand on veut obtenir des résultats d'une approximation satisfaisante. Les divisions α, α', β, β' sont données par des lectures faites sur l'échelle du compensateur, après deux coïncidences des franges extrêmes de droite et de gauche avec les bords u' et u'' des deux pénombres $u'\pi'$ et $u''\pi''$. Or il est essentiel, pour l'exactitude, que ces coïncidences soient rigoureuses, c'est-à-dire que le bord u' de la pénombre $u'\pi'$, par

exemple, tombe rigoureusement au milieu de la frange extrême de droite parallèle à ce bord. On ne peut y parvenir qu'en établissant d'abord la coïncidence du bord u' de la pénombre avec le bord gauche de la frange extrême, puis la coïncidence de u' avec le bord droit de la même frange. On prend alors pour α la moyenne des deux lectures sur l'échelle du compensateur.

On procède de la même façon à l'égard de α', β et β'.

Il est facile de constater, par un simple calcul, qu'une erreur, même inférieure à $\frac{1}{2}\lambda$, altère le sixième chiffre décimal de la valeur de $N_0^2 - 1$.

§ II. — Deuxième Méthode.

La seconde méthode dont nous nous sommes servi diffère tout à fait de la précédente.

Dans la première méthode, le compensateur jouait un rôle important. Dans celle qui nous reste à décrire, son rôle n'était que secondaire, et très-souvent son usage pouvait être exclu pendant le cours de l'expérience.

Nous ne rappellerons pas les précautions minutieuses qu'il faut prendre dans la disposition des différentes pièces de notre appareil. L'introduction des gaz secs dans les tubes avait lieu comme il a été expliqué. Pendant les mesures, la machine pneumatique était supprimée, et la tubulure b'' fermée. La tubulure b' était mise en communication avec un manomètre spécial, représentant assez bien la forme du voluménomètre. Il se composait de deux branches verticales, longues de $1^m,50$ environ, mastiquées à leur partie inférieure dans une garniture métallique munie d'un robinet à trois voies. L'une des deux branches était surmontée d'un ballon de 800 centimètres cubes de capacité environ. Les deux tubes étaient remplis de mercure jusqu'au-dessus du renflement. Au moyen du robinet à trois voies, qui se manœuvrait avec une clef, on pouvait, ou faire écouler du

mercure des deux branches, ou établir entre elles la communication, ou enfin l'intercepter.

Dans la première méthode, on disposait la loupe à l'endroit où le nombre des franges était le plus restreint. Dans la seconde, au contraire, on la disposait de telle sorte que l'œil, placé derrière elle, pût voir les franges situées dans le plan du maximum.

Le support du compensateur n'avait pas changé de place sur le banc de diffraction. On faisait glisser le verre mobile de façon que la partie centrale des franges n'occupât plus le champ, mais fût transportée du côté du tube B. Cela était nécessaire pour que, pendant le transport des franges du côté du compartiment A, il fût possible d'en compter un grand nombre.

Tout étant ainsi préparé, nous tenions notre œil derrière la loupe, et en déplaçant latéralement le support de cette dernière, nous amenions le fil réticulaire en coïncidence rigoureuse avec une frange noire. Cela fait, nous commandions à l'aide de tourner le robinet dans une position telle que l'écoulement eût lieu à la fois par les deux branches. Les niveaux ne restaient plus sur un même plan, et, à un instant quelconque, la différence des hauteurs des niveaux, relevée au cathétomètre, donnait la différence H — H′ des pressions du même gaz dans les deux tubes.

Pendant ce temps-là, les franges passaient, et nous les comptions à mesure qu'elles se présentaient devant le fil réticulaire. On voit maintenant à quoi servait le renflement qui surmontait le tube D : il servait à diminuer notablement la force élastique du gaz contenu dans le tube B, et, par suite, à déterminer le transport d'un nombre considérable de franges.

On en comptait beaucoup, quelquefois plus d'une centaine, et quand on jugeait que la pression avait suffisamment diminué, on commandait à l'aide de placer le robinet dans une position telle que, l'écoulement étant arrêté, la

communication fût établie entre les deux branches. Nous avions soin de regarder si les franges restaient immobiles, et, dans le cas de l'immobilité, nous étions sûr de la fermeture hermétique de nos tubes et certain d'avoir apprécié le nombre exact des franges transportées. C'est à ce moment que nous relevions au cathétomètre la différence $H - H'$.

Pour un repos du système des franges, c'est-à-dire pour une diminution de pression déterminée, le fil réticulaire tombait tantôt sur une frange brillante, tantôt sur une frange obscure; en tous cas, la distance à la dernière frange obscure qui avait passé n'était jamais plus grande que $\frac{1}{2}\lambda$. Nous expliquerons plus loin comment nous arrivions à mesurer cette distance avec exactitude, et à reculer ainsi les limites de l'approximation.

Depuis le moment où le transport se produisait, on suivait attentivement le phénomène, et on comptait le nombre des coïncidences de l'image du fil et des franges obscures. Quand il y avait coïncidence exacte, on voyait l'image du fil devenir très-noire; quand le fil était tant soit peu éloigné de la coïncidence, on le reconnaissait de suite, car l'image apparaissait bordée latéralement des deux franges noires contiguës, et, dans cet état, il y avait ressemblance avec les franges de diffraction qui escortent l'image du fil, quand elle n'est pas reportée à la distance de la vision distincte.

Cette observation nous était éminemment utile. En effet, quand on a compté un certain nombre de franges, l'œil est très-fatigué, surtout s'il reçoit de la lumière violette; et bientôt il ne distingue plus rien dans le champ de la loupe. La mesure paraît donc impossible. Heureusement, il n'est pas nécessaire de voir les franges; il suffit de pouvoir distinguer le fil, qui, d'ailleurs, n'échappe jamais à l'œil. Le nombre des coïncidences est précisément égal à celui qu'on

obtient, en comptant combien de fois l'image du fil a passé par un minimum d'intensité.

Quand la pression avait été notablement diminuée dans le tube B, le système allait sortir du champ de la loupe; à ce moment, on faisait signe à l'aide d'arrêter l'écoulement, en interceptant la communication entre les deux branches.

Par le jeu du compensateur, nous restaurions les franges et nous les faisions avancer dans le champ, de manière que la frange centrale fût rejetée vers le tube B. Cela fait, nous pouvions continuer l'écoulement et la mesure des franges.

De cette manière, nous avions réalisé une disposition expérimentale susceptible de nous fournir le nombre K, correspondant à une diminution connue H — H' de pression. Nous avions tous les éléments nécessaires pour arriver à la valeur de N_0, par la formule

$$N_0 = \sqrt{1 + \frac{760\,(1 + at)}{H - H'}\,\frac{2K\lambda}{E}}.$$

Ainsi cette deuxième méthode suivait le phénomène de transport dans toutes ses phases, tandis que la première ne l'estimait qu'à ses deux limites.

Cette deuxième méthode n'est praticable qu'avec une lumière homogène; elle est donc spéciale à l'étude des pouvoirs dispersifs.

Revenons maintenant à l'artifice auquel nous avions recours pour estimer K avec exactitude.

Comme on le pense bien, il arrivait rarement que le fil réticulaire tombât au milieu d'une frange obscure. Presque toujours son image se projetait en dehors de la dernière frange noire, de sorte que la valeur de K était égale à un nombre entier n, augmenté d'une fraction f,

$$K = n + f,$$

n était égal au nombre des coïncidences de l'image du fil et

des franges obscures : il résultait de l'observation attentive du phénomène de transport. Quant à f, voici comment on arrivait à sa détermination. Il est bien évident que, pour une configuration donnée des pièces montées sur le banc de diffraction, la largeur des franges aériennes, aperçues par un même observateur à travers la loupe supposée immobile, est constante, quel que soit le rang de la frange. Or, notre loupe était portée par une vis micrométrique qui la mettait en mouvement dans une direction parallèle à $P'P''$. Pour mesurer la distance de deux franges, nous amenions successivement le fil sur le milieu de la première et sur le milieu de la 50ième, par exemple, et nous comptions le nombre de tours et de fractions de tour que la vis avait faits. La largeur de deux franges consécutives ainsi relevée, on procédait de la même façon à la mesure de la distance de l'image du fil à la dernière frange obscure qui avait passé devant cette image. Par une simple proportion, on concluait la valeur de f.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de neuf gaz (y compris l'air). Ces gaz sont :

1. Air,
2. Azote,
3. Oxygène,
4. Cyanogène,
5. Hydrogène sulfuré,
6. Ammoniaque,
7. Oxyde de carbone,
8. Gaz oléfiant,
9. Gaz des marais.

Nous donnons le détail des résultats que nous avons obtenus pour l'air, ce qui permettra au lecteur de comparer nos deux méthodes et de vérifier notre assertion, à savoir : que l'identité dans les nombres s'est conservée jusqu'à la sixième décimale.

INDICES DE L'AIR DANS LES LUMIÈRES ÉLÉMENTAIRES.

Lumière de la raie C ($\lambda = 0,000656$).

H — H'	t	$N_0^2 - 1$	K
mm	o		
40,04	20,0	0,000514	23,56
79,98	19,5	0,000513	47,06
95,22	22,5	0,000518	56,00
141,15	24,0	0,000519	81,84
		Moy. 0,000516	

Lumière de la raie E ($\lambda = 0,000526$).

H — H'	t	$N_0^2 - 1$	K
mm	o		
52,25	18,2	0,000614	46,10
72,32	18,2	0,000615	63,91
98,47	19,0	0,000610	86,08
159,00	20,1	0,000610	138,47
		Moy. 0,0006122	

Lumière de la raie G ($\lambda = 0,000429$).

H — H'	t	$N_0^2 - 1$	K
mm	o		
34,15	23,0	0,000630	37,29
67,79	23,1	0,000629	73,91
102,06	24,0	0,000624	110,01
138,27	24,3	0,000628	151,60
		Moy. 0,0006277	

On déduit pour les indices de l'air :

$$N_{C_0} = 1,000258,$$
$$N_{E_0} = 1,0003061,$$
$$N_{G_0} = 1,0003138.$$

Dans un premier tableau, nous avons fait le résumé définitif de tous nos résultats. Ceux qui se rapportent à l'hydrogène, au chlore, à l'acide carbonique, sont dus exclusivement à la première méthode.

Pour l'air, l'azote, l'oxygène, nous avons pris la moyenne des résultats fournis par les deux méthodes.

Enfin, pour les six autres gaz, les indices des différentes lumières ont été obtenus par la deuxième méthode.

Un coup d'œil, jeté sur ce tableau, nous apprend que le gaz qui jouit de la plus forte dispersion totale est le chlore.

Après le chlore, on trouve l'acide carbonique dans l'ordre des dispersions décroissantes.

L'oxyde de carbone et le gaz des marais possèdent une même dispersion totale, ne différant que très-peu de celles de l'hydrogène sulfuré et du cyanogène.

On peut en dire autant de l'ammoniaque et du gaz oléfiant, de l'azote et de l'oxygène.

C'est l'hydrogène qui possède les plus faibles dispersions, totale et partielles.

Les valeurs des dispersions $N_E - N_C$, $N_G - N_E$, nous montrent que les couleurs ne sont pas réparties de la même manière dans les spectres des diverses substances aériformes, et que non-seulement l'angle d'écart des rayons extrêmes est différent dans deux gaz différents, mais encore les angles d'écart de deux couleurs quelconques.

Du reste, nous avons rassemblé, dans un second tableau, les rapports des dispersions totale et partielles des différents gaz à celles de l'air.

Enfin, dans un troisième tableau, nous avons inscrit la valeur du pouvoir dispersif de chacun des gaz, c'est-à-dire la valeur du rapport

$$\frac{N_G - N_C}{N_E - 1}.$$

Tableau I.

NOMS DES GAZ.	INDICES DES RAIES.			DISPERSIONS PARTIELLES.		DISPERSION TOTALE.	MÉTHODE EMPLOYÉE à la mesure.
	C	E	G	$N_E - N_C$	$N_G - N_E$	$N_G - N_C$	
Air.................	1,0002578	1,0003051	1,0003147	0,0000473	0,0000096	0,0000569	1re et 2e méth.
Azote...............	1,000258	1,000302	1,000321	0,000044	0,000019	0,000063	Id.
Oxygène......... ...	1,000255	1,000294	1,000315	0,000039	0,000021	0,000060	Id.
Hydrogène...........	1,000129	1,000140	1,000153	0,000011	0,000013	0,000024	1re méthode.
Acide carbonique......	1,000395	1,000456	1,000496	0,000061	0,000040	0,000101	Id.
Chlore...............	1,000699	1,000792	1,000840	0,000093	0,000048	0,000141	Id.
Cyanogène......	1,000804	1,000834	1,000895	0,000030	0,000061	0,000091	2e méthode.
Hydrogène sulfuré.....	1,000599	1,000647	1,000691	0,000048	0,000044	0,000092	Id.
Ammoniaque.	1,000374	1,000399	1,000444	0,000025	0,000045	0,000070	Id.
Oxyde de carbone......	1,000301	1,000350	1,000391	0,000049	0,000041	0,000090	Id.
Gaz oléfiant..........	1,000652	1,000694	1,000722	0,000042	0,000028	0,000070	Id.
Gaz des marais........	1,000412	1,000471	1,000502	0,000059	0,000031	0,000090	Id.

Tableau II.

Dispersions partielles et totales par rapport à l'air.

NOMS DES GAZ.	$\frac{N_E - N_C}{n_E - n_C}$.	$\frac{N_G - N_E}{n_G - n_E}$.	$\frac{N_G - N_C}{n_G - n_C}$.
Azote..............	0,9302	1,9791	1,1078
Oxygène...........	0,8245	2,1875	1,0544
Hydrogène.........	0,2325	1,3541	0,4217
Acide carbonique...	1,2896	4,1666	1,7750
Chlore.............	1,9661	4,0000	2,4780
Cyanogène.........	0,6342	6,3541	1,5992
Hydrogène sulfuré...	1,0147	4,5833	1,6168
Ammoniaque.......	0,5285	4,6875	1,2302
Oxyde de carbone...	1,0359	4,2708	1,5817
Gaz oléfiant.........	0,8879	2,9166	1,2302
Gaz des marais.....	1,2473	3,2291	1,5817

Tableau III.

Pouvoirs dispersifs.

NOMS DES GAZ.	$\frac{N_G - N_C}{N_E - 1}$.
Air..........................	0,1864
Azote........................	0,2086
Oxygène.....................	0,2040
Hydrogène..................	0,1714
Acide carbonique............	0,2214
Chlore......................	0,1780
Cyanogène..................	0,1091
Hydrogène sulfuré...........	0,1421
Ammoniaque................	0,1754
Oxyde de carbone...........	0,2571
Gaz oléfiant................	0,1008
Gaz des marais.............	0,1910

Remarque.

Les observations de Biot, Arago et Dulong ont mis en évidence le fait suivant:

La puissance réfractive d'un mélange de gaz est égale à la somme des puissances réfractives des gaz mélangés rapportées à la pression particulière de chacun d'eux dans le mélange; tandis que la puissance réfractive d'un composé gazeux n'est pas égale à la somme des puissances des gaz composants. Elle est tantôt plus grande, tantôt plus petite que cette somme.

L'air ayant une puissance réfractive égale à la somme des puissances de l'oxygène et de l'azote, rapportées à leur pression particulière, on en conclut que l'air est un mélange et non une combinaison des deux gaz.

Biot et Arago ont vérifié la relation précédente en prenant les indices moyens de ces fluides pour la lumière blanche.

Après avoir déterminé les indices de réfraction de l'oxygène et de l'azote dans trois lumières élémentaires, nous avons été conduit naturellement à faire la comparaison. Nous avons trouvé que la même loi subsistait encore et qu'ainsi elle était indépendante de la couleur de la lumière.

On pourra en juger par le tableau suivant :

OXYGÈNE.	AZOTE.	AIR.	DIFFÉRENCE entre le calcul et l'expérience.
20,81 $(N^2_{C_0} - 1)$	79,19 $(N^2_{C_0} - 1)$	100 $(N^2_{C_0} - 1)$	0,00009
20,81 $(N^2_{E_0} - 1)$	79,19 $(N^2_{E_0} - 1)$	100 $(N^2_{E_0} - 1)$	0,0005
20,81 $(N^2_{G_0} - 1)$	79,19 $(N^2_{G_0} - 1)$	100 $(N^2_{G_0} - 1)$	0,0008

CHAPITRE IV

INDICES DES GAZ DANS LA LUMIÈRE BLANCHE.

Nous avons voulu aussi faire l'application de la méthode interférentielle à la vérification des nombres obtenus par

Biot, Arago et Dulong, dans leurs expériences sur les indices de réfraction des milieux aériformes.

Comme nous l'avons déjà dit, M. Jamin a effectué cette vérification pour plusieurs gaz, à l'aide de son appareil d'interférences extrêmement délicat. Notre but a été d'étendre encore les résultats obtenus dans cette direction, et d'employer dans ces travaux les demi-lentilles de M. Billet.

A cet effet, la configuration de la première méthode était conservée; la marche des manipulations était fidèlement reproduite. Seulement, nous supprimions l'écran limitateur et l'écran de verre dépoli, devenus inutiles, puisque, dans la lumière blanche, le nombre des franges est toujours limité. En outre, comme la frange centrale constitue un repère constant dans le système des franges, il nous suffisait de marquer sa situation initiale par un fil réticulaire, dont l'image recouvrait exactement celle de la frange dans toute son étendue. Quand le phénomène avait été déplacé dans un sens ou dans l'autre, par suite d'une modification produite dans l'état physique des milieux interposés, nous agissions convenablement sur le compensateur, jusqu'à ce que, le système des franges ayant été rétabli dans le champ de la loupe, la frange centrale fût ramenée en coïncidence rigoureuse avec le fil réticulaire. De la course du compensateur, on déduisait, d'après les chiffres inscrits sur la monture métallique, le nombre de franges auquel équivalait le transport de la frange centrale.

Pour l'air et tous les gaz sans action chimique sur le mercure, le calcul de l'indice moyen pour la lumière blanche s'effectuait sur une formule identique à celle qui donne l'indice d'une couleur élémentaire :

$$N_0 = \sqrt{1 + \frac{760(1 + at)}{H - H'} \frac{2K\lambda}{E}}.$$

Dans cette formule, λ doit être remplacé par 0,000550, valeur de la longueur d'ondulation moyenne.

Pour le chlore, on faisait subir au procédé une modification identique à celle qui a été indiquée plus haut, quand il s'agissait d'une lumière élémentaire.

Le tube A était rempli de chlore, le tube B d'air sec. La valeur normale N'_0 de l'indice du chlore se déduisait de la formule suivante, déjà connue du lecteur :

$$N'_0 - 1 = N_0^2 - 1 + \frac{2K\lambda}{E}\left[N_0^2 - 1 + (1 + at)\frac{760}{H}\right].$$

Nous donnons à la suite deux tableaux.

Le premier présente un exemple complet des calculs pour un des gaz, l'air atmosphérique.

Le deuxième résume nos résultats sur les douze gaz étudiés, et les compare aux résultats de Dulong.

Tableau I.

$H - H'$	t	$N_0^2 - 1$	K
mm 60,00	° 20,0	0,0005891	48,27
80,00	20,0	0,0005866	66,32
199,56	20,1	0,0005877	160,13
456,25	20,2	0,0005895	367,11
692,00	20,0	0,0005901	571,36
720,02	20,0	0,0005880	578,28
722,00	20,2	0,0005906	582,03
		Moy. 0,0005888	

On déduit

$$N_0 = 1,0002944.$$

Les nombres inscrits dans la troisième colonne de ce tableau apprennent que la loi des pouvoirs réfringents se vérifie *à postériori* pour la lumière blanche.

Nous avons vu que cette loi est encore vraie pour les lumières des raies étudiées.

Tableau II.

NOMS DES GAZ.	INDICES d'après Dulong.	INDICES d'après l'auteur.	DIFFÉRENCES.
Air...............	1,000294	1,0002943	"
Azote............	1,000300	1,0003019	+ 0,0000019
Oxygène..........	1,000272	1,000270	— 0,000002
Hydrogène........	1,000138	1,000137	— 0,000001
Acide carbonique..	1,000449	1,000440	— 0,000009
Chlore............	1,000772	1,000774	+ 0,000002
Cyanogène........	1,000834	1,000829	— 0,000005
Hydrogène sulfuré..	1,000644	1,000639	— 0,000005
Ammoniaque......	1,000385	1,000390	+ 0,000005
Oxyde de carbone..	1,000340	1,000344	+ 0,000004
Gaz oléfiant.......	1,000678	1,000669	— 0,000009
Gaz des marais....	1,000443	1,000449	+ 0,000006

Ce deuxième tableau fait voir que les différences entre les nombres de Dulong et les nôtres ont toujours porté sur les chiffres de la sixième décimale.

CHAPITRE V

INDICES DES VAPEURS DANS LES LUMIÈRES ÉLÉMENTAIRES ET DANS LA LUMIÈRE BLANCHE. — DISPERSIONS DES VAPEURS.

MÉTHODE EMPLOYÉE ET DESCRIPTION DES APPAREILS.

Après avoir longtemps hésité, nous nous sommes arrêté à une disposition d'appareils qui présente quelque simplicité et une assez grande commodité de manipulations.

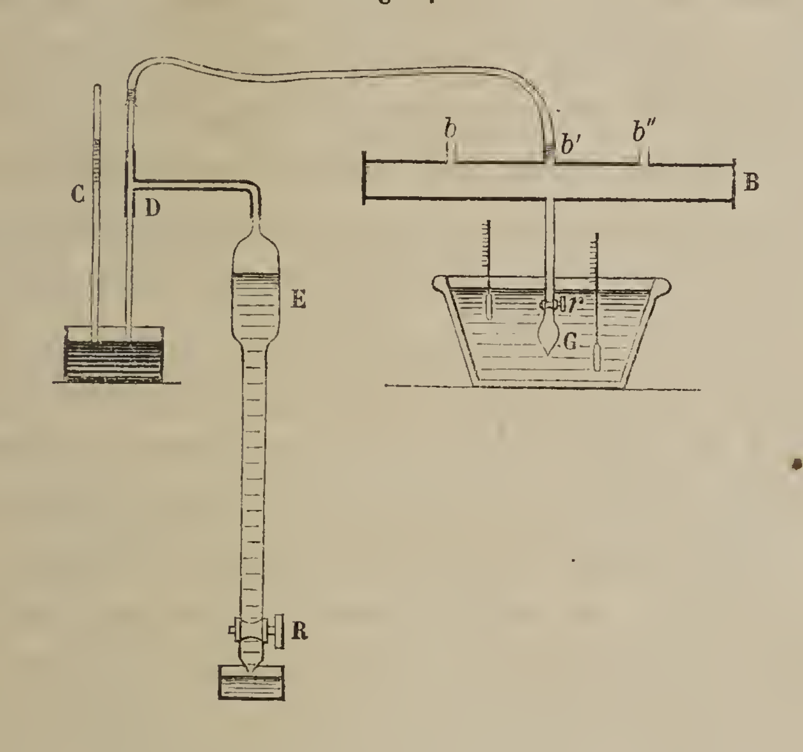
Nous connaissons la méthode que M. Jamin a adoptée dans ses recherches sur l'indice de la vapeur d'eau. Elle est très-ingénieuse, mais son usage n'est pas général, parce que M. Regnault n'a pas déterminé les forces élastiques de toutes les vapeurs dans l'air; il s'est borné à les mesurer, sinon dans le vide, du moins dans un air très-raréfié. Or, pour l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, M. Regnault a

montré que les forces élastiques des vapeurs, estimées dans l'air, sont constamment plus faibles que celles estimées dans le vide. Les différences sont relativement considérables et d'un ordre tel qu'on ne peut plus les négliger.

Voici la méthode dont nous proposons l'usage.

Nous avons fait préparer deux tubes cylindriques de $1^m,50$ de longueur et de $0^m,025$ de rayon. Chacun d'eux portait à ses extrémités deux tubulures servant à la manipulation des gaz. Le tube B en portait une troisième située au milieu (*fig.* 4).

Fig. 4.



Ces deux tubes furent placés l'un à côté de l'autre et fermés avec des glaces bien pures et bien parallèles que l'on avait mastiquées avec soin sur leurs bords, avec une pâte de glu marine qui n'est pas dissoute par le sulfure de carbone.

Le tube B doit être rempli de vapeurs et le tube A d'air sec. Mais préalablement ces deux tubes juxtaposés doivent être remplis d'air sec. Pour y parvenir, nous répétions la manipulation à laquelle nous avons eu recours dans nos recherches sur les gaz. Quand la dessiccation était complète, nous détachions du tube A les caoutchoucs épais qui étaient

appliqués sur les tubulures, et nous fermions ces dernières avec d'excellents bouchons. Nous avions ainsi isolé, dans le compartiment A, de l'air parfaitement sec, sous une pression H et à une température t. Nous fermions aussi la tubulure b du tube B, pour intercepter la communication avec l'atmosphère et faire le vide dans le compartiment. Cependant les deux autres tubulures b' et b'' ne restaient pas sans emploi ; en effet, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération, la tubulure b'' communiquait avec la machine pneumatique, et l'autre tubulure était reliée par un conduit avec l'une des branches d'un manomètre, dont nous allons donner la description (*fig.* 4 page 191).

Ce manomètre se compose de deux tubes verticaux parallèles, plongeant dans une même cuvette pleine de mercure. L'un de ces tubes, C, est un baromètre ordinaire ; l'autre, D, communique, d'une part avec la tubulure b', de l'autre avec un manchon E, rempli de mercure, muni d'un renflement à sa partie supérieure et d'un robinet d'écoulement R à sa partie inférieure. Le robinet R étant fermé, on faisait fonctionner la machine et l'on cherchait à atteindre le vide le plus parfait qu'il était possible. Quand on était arrivé à la limite, on interceptait la communication entre la machine pneumatique et le tube B, au moyen d'un robinet assez bien travaillé pour tenir le vide. Puis on lisait au cathétomètre la différence très-faible h des niveaux, h étant la force élastique du résidu gazeux, qui ne dépassait pas 3 millimètres.

Cette manipulation terminée, on procédait à l'introduction de la vapeur dans le tube B. Pour y parvenir, nous avons fait disposer, au-dessous du tube, un petit réservoir G contenant la liqueur volatile. Comme on le voit sur la figure, la communication entre le tube et le réservoir peut être établie ou interceptée à volonté au moyen d'un robinet r. La température du liquide était connue ; elle était la même que celle d'une masse d'eau froide dans la-

quelle plongeait le réservoir. De cette façon, on avait la facilité de produire les vapeurs à toute température inférieure ou égale à la température de l'air ambiant : il suffisait de modifier la température de la masse d'eau. Dans tous les cas, conformément au théorème de la paroi froide, la force élastique de la vapeur était égale à la force élastique maximum, qui correspondait à la température du liquide ou de la masse d'eau. Cette force élastique se lisait directement dans les Tables fournies par M. Regnault, ou bien on la calculait à l'aide d'une formule empirique contenant des constantes spéciales pour chaque vapeur. D'ailleurs, notre disposition expérimentale nous permettait de vérifier les chiffres que la lecture ou le calcul nous avait donnés. En effet, quand la vapeur se répandait dans l'intérieur du compartiment B, elle faisait baisser le niveau du mercure; et quand la colonne mercurielle était bien fixe, ce qui correspondait à un équilibre de tension de la vapeur, on lisait de nouveau au cathétomètre la différence de hauteur des niveaux dans les deux tubes verticaux. Cette deuxième différence, diminuée de la première h, devait être précisément égale à la force élastique de la vapeur, si l'on observe qu'il n'y a que quelques bulles d'air dans le ballon, dont la capacité est occupée totalement par le liquide volatil. Ainsi, nous avions réussi à créer, dans le tube B, une atmosphère de vapeur, sous une force élastique maximum F, répondant à une température t', égale quelquefois, mais le plus souvent inférieure, à la température extérieure t. Le procédé est tout à fait différent, suivant qu'on veut déterminer l'indice de la vapeur dans la lumière blanche ou dans une couleur élémentaire.

1° INDICES DES VAPEURS DANS LA LUMIÈRE BLANCHE.

Pour obtenir les indices des vapeurs dans la lumière blanche, on peut procéder de deux manières :

D'une part, on peut, une fois la vapeur introduite, employer la méthode déjà appliquée au chlore;

Ou bien provoquer le déplacement des franges, en diminuant la force élastique de la vapeur dans le compartiment B, résultat que l'on obtient en faisant écouler du mercure du manchon E. C'est à cette dernière manière d'opérer que nous nous sommes arrêté. Elle avait l'avantage de se rapprocher de la méthode que nous avons adoptée pour la détermination des indices dans les lumières élémentaires.

Voici la marche que nous avons suivie. Nous disposions les deux tubes accolés l'un contre l'autre sur le trajet des rayons lumineux sortant de la fente et parallélisés par la lentille collimatrice; puis, par le jeu du compensateur, nous amenions le système des franges dans le champ de la loupe et nous arrêtions rigoureusement le fil réticulaire sur le milieu de la frange centrale, blanc entre deux noirs. Quand la coïncidence était établie, on provoquait l'écoulement du mercure. Comme le robinet *r* du réservoir avait été préalablement fermé, la force élastique de la vapeur allait en diminuant dans le compartiment B, ce qui s'annonçait par une ascension du niveau du mercure dans le tube D du manomètre. Quand cette diminution de force élastique semblait suffisante, on commandait à l'aide de fermer le robinet d'écoulement R. Cependant, les franges avaient abandonné le champ de la loupe; on les rétablissait en faisant glisser convenablement le prisme mobile du compensateur; on amenait de nouveau la coïncidence du fil réticulaire avec le milieu de la frange centrale et on lisait sur la graduation de l'instrument quelle avait été l'amplitude du glissement; on en concluait facilement, comme nous l'avons vu, le nombre des franges transportées. En même temps, on relevait au cathétomètre la différence des niveaux dans le baromètre et le tube manométrique, et cette différence représentait la force élastique de

la vapeur, augmentée de la pression du résidu gazeux h', moindre que h.

On était alors en possession de tous les éléments propres à la détermination de l'indice de réfraction de la vapeur.

Les vapeurs ont un pouvoir réfringent probablement constant; en d'autres termes, au point de vue des propriétés optiques, les vapeurs se comportent probablement comme les gaz. D'après la description de notre dispositif, il est facile de reconnaître que la vérification de cette constance était assez commode. Du reste, dans ce qui va suivre, on verra que cette hypothèse est une vérité. Soit N l'indice de réfraction de la vapeur prise avec la force élastique F correspondant à la température t, la puissance réfractive est $N^2 - 1$. Sous la pression F' et à la même température, cette dernière quantité deviendra $N'^2 - 1$ et enfin $x^2 - 1$, si on la considère dans les conditions normales de température et de pression.

Entre ces trois quantités, $N^2 - 1$, $N'^2 - 1$, $x^2 - 1$, on a l'égalité de rapports

$$\frac{N^2 - 1}{F} = \frac{N'^2 - 1}{F'} = \frac{N^2 - N'^2}{F - F'} = \frac{x^2 - 1}{760(1 + at)};$$

x représente l'indice que prendait la vapeur à la température de zéro et sous la pression 760 millimètres, c'est ce que nous nommons *l'indice normal*. C'est une constante qui n'a aucune signification physique, mais qui servira à calculer l'indice correspondant à une température et à une pression quelconques.

Représentons par $K\lambda$ le retard inconnu, mesuré dans l'air, des deux rayons interférents qui ont traversé les deux tubes voisins, lorsque le compensateur est arrêté dans sa première position. Appelons N_1 l'indice de la lumière dans le tube à vapeurs, N'' l'indice dans le tube plein d'air sec et dans l'air extérieur et E la longueur commune des tubes, on a

$$EN_1 - EN'' = K\lambda N'',$$

λ étant la longueur d'ondulation de la lumière blanche.

On déduit de l'équation précédente

$$(1) \qquad N_1^2 - 1 = N''^2\left(1 + \frac{2K\lambda}{E}\right) - 1.$$

Désignons par p le nombre des franges qui ont été transportées du côté du tube A lors de l'écoulement du mercure. A ce transport, correspond une diminution dans la force de ressort de la vapeur, et par suite un affaiblissement dans la puissance réfractive qui devient $N_1'^2 - 1$. Dans ce nouvel état les deux tubes différentiels A et B présentent un retard moindre, $K'\lambda$, tel que $K - K' = p$. On a

$$(2) \qquad N_1'^2 - 1 = N''^2\left(1 + \frac{2K'\lambda}{E}\right) - 1.$$

La valeur de p est obtenue par la graduation du compensateur.

Si nous retranchons respectivement l'un de l'autre les deux membres des formules (1) et (2), il vient

$$(3) \qquad N_1^2 - N_1'^2 = N''^2\,\frac{2p\lambda}{E};$$

N_1 et N'_1 sont les indices du mélange de vapeur et d'air dans le premier état et dans le second. La vapeur s'y trouve successivement sous les pressions F et F', l'air sous les pressions h et h'.

D'après une loi connue, la puissance réfractive du mélange est égale à la somme des puissances réfractives des éléments, calculées d'après leurs pressions particulières dans le mélange. On a donc deux égalités,

$$N_1^2 - 1 = N^2 - 1 + n^2 - 1,$$

$$N_1'^2 - 1 = N'^2 - 1 + n'^2 - 1,$$

N et N' désignant les indices de la vapeur sous les pressions F et F', n et n' les indices de la vapeur sous les pressions h et h'.

On déduit des égalités précédentes

$$N^2 - N'^2 = N_1^2 - N_1'^2 - (n^2 - n'^2),$$

et par suite

$$\frac{N^2 - N'^2}{F - F'} = \frac{N_1^2 - N_1'^2}{F - F'} - \frac{n^2 - n'^2}{F - F'}$$

ou

$$\frac{N^2 - N'^2}{F - F'} = \frac{N''^2}{F - F'}\,\frac{2p\lambda}{E} - \frac{n^2 - n'^2}{F - F'}.$$

Nous avons maintenant deux valeurs de $N^2 - N'^2$, l'une donnée par la théorie, l'autre fournie par l'expérience. En les égalant, on trouve

$$\frac{x^2 - 1}{760} = \frac{(1 + at)}{F - F'}\left[\frac{2p\lambda}{E} N''^2 - (n^2 - n'^2)\right].$$

Le premier membre représente le pouvoir réfringent normal de la vapeur, il doit être constant. Le second membre se compose de deux termes que l'expérience détermine. En effet, p est donné par le compensateur, t est lu sur un thermomètre sensible, $F - F'$ est égal à la différence de hauteur des niveaux du mercure dans le manomètre barométrique, différence diminuée de $h - h'$. La valeur de h est fournie directement par le cathétomètre; la valeur de h' se déduit de celle de h, puisque l'on connaît la capacité des tubes et le volume du mercure qui s'est écoulé. Quant à N''^2, $n^2 - n'^2$, ils sont déterminés séparément par les formules suivantes, dans lesquelles entrent la pression barométrique extérieure H et les deux forces élastiques h et h':

$$N''^2 = 1 + \frac{(N_0''^2 - 1)\,H}{(1 + at)\,760},$$

$$n^2 - n'^2 = \frac{h - h'}{760}\,\frac{(N_0''^2 - 1)}{1 + at}.$$

D'ailleurs, nos Tables fournissent la puissance réfractive normale de l'air sec pour la lumière blanche.

Indice du sulfure de carbone dans la lumière blanche.

Pour rendre commode le calcul de la valeur de $x^2 - 1$, nous la présenterons sous la forme suivante :

$$x^2 - 1 = \frac{760}{F - F'}(1 + at)\left[\frac{2p\lambda}{E}N''^2 - (n^2 - n'^2)\right].$$

Nous destinons une colonne du tableau suivant aux valeurs de $n^2 - n'^2$, pour montrer que l'on peut sans inconvénient négliger la pression du résidu d'air dans les conditions de nos expériences.

Le lecteur reconnaîtra que ces valeurs sont extrêmement faibles.

F — F	H	t	$x^2 - 1$	p	$n^2 - n'^2$
mm		o			
39,75	740,1	15,1	0,003099	209,61	0,00000015
56,41	740,3	16,3	0,003097	295,53	0,00000028
78,27	740,4	17,1	0,003114	441,40	0,00000034
83,50	739,8	16,5	0,003117	438,88	0,00000045
98,36	738,7	16,5	0,003113	517,21	0,00000072
		Moy.	0,003108		

On déduit, pour l'indice de la lumière blanche,

$$N_0 = 1,001554.$$

Ce nombre diffère très-peu de celui qui a été obtenu par Dulong.

Nous trouvons dans les Tables de ce physicien

$$N_0 = 1,00150.$$

La différence ne porte que sur le cinquième chiffre décimal.

2° INDICES DES VAPEURS DANS LES LUMIÈRES ÉLÉMENTAIRES.

Pour déterminer les indices des vapeurs dans les lumières élémentaires, nous nous sommes servi de la seconde méthode décrite dans le Chapitre consacré aux gaz.

Après avoir pris toutes les précautions, longuement indiquées, pour produire de belles franges, nous amenions, par le jeu du compensateur, le système des franges dans le champ de loupe. Celle-ci était installée de sorte que l'œil, placé derrière, pût voir les franges d'un des plans avoisinant le plan du maximum. On transportait la frange centrale du côté du compartiment B, afin que, pendant la durée de l'écoulement du mercure, on pût en compter en grand nombre. La coïncidence de l'image du fil réticulaire avec la frange centrale n'était pas nécessaire; il suffisait que cette coïncidence fût établie avec une frange noire. Alors, on provoquait l'écoulement du mercure, on observait attentivement le phénomène de transport et on comptait les franges qui se présentaient devant l'image du fil. Quand le nombre semblait assez considérable, on commandait à à l'aide de fermer le robinet d'écoulement R.

Arrivé à ce point de l'opération, le reste s'achevait, comme il a été indiqué précédemment pour l'indice des vapeurs dans la lumière blanche.

On répétait les mêmes mesures, les mêmes calculs et on obtenait une formule identique, de laquelle on déduisait l'élément cherché,

$$\frac{x^2 - 1}{760} = \frac{1 + at}{F - F'}\left[\frac{2p\lambda}{E} N''^2 - (n^2 - n'^2)\right].$$

Comme on le voit, il y avait grande analogie entre les procédés applicables à la lumière blanche et aux lumières élémentaires; la seule différence consistait dans la manière dont le nombre p ou le retard $p\lambda$ était estimé.

Indices du sulfure de carbone dans les lumières des raies C, E, G.

Lumière de la raie C.	F — F′	H	t	$x^2 - 1$	p	$n^2 - n'^2$
	mm	mm	o			
	27,27	750,1	20,1	0,002997	114,52	0,00000009
	42,06	749,7	20,1	0,003011	177,45	0,00000018
	109,40	748,8	20,2	0,003006	461,27	0,00000081
			Moy.	0,003004		

Lumière de la raie E.	F — F′	H	t	$x^2 - 1$	p	$n^2 - n'^2$
	mm	mm	o			
	36,25	733,1	17,5	0,003195	204,32	0,00000012
	57,29	733,3	17,6	0,003204	323,79	0,00000027
	114,41	734,8	18,0	0,003194	647,58	0,00000085
			Moy.	0,003197		

Lumière de la raie G.	F — F′	H	t	$x^2 - 1$	p	$n^2 - n'^2$
	mm	mm	o			
	43,18	737,3	19,1	0,003261	302,53	0,00000019
	79,24	737,4	19,4	0,003250	552,76	0,00000035
	106,81	737,4	19,9	0,003249	744,76	0,00000079
			Moy.	0,003253		

Des résultats contenus dans ces tableaux, on déduit

$$N_{C_0} = 1,001502,$$
$$N_{E_0} = 1,001598,$$
$$N_{G_0} = 1,001626.$$

Les dispersions partielles sont

$$N_{E_0} - N_{C_0} = 0,000096,$$
$$N_{G_0} - N_{E_0} = 0,000028.$$

La dispersion totale est

$$N_{G_0} - N_{C_0} = 0,000124.$$

Au début de ce travail, nous projetions d'étendre nos mesures à tous les liquides dont les tensions de vapeurs ont été fournies par M. Regnault. Mais le temps et le soleil nous ayant manqué, nous n'avons pu étudier que la vapeur de sulfure de carbone.

Nous nous proposons de reprendre cette étude dès que nous aurons quelques loisirs. La chimie organique nous offre un grand nombre de corps volatils (alcools, éthers, essences, etc.), dont les vapeurs sont douées probablement de dispersions énergiques. Il y aurait certainement grand intérêt à expérimenter sur ces vapeurs comme nous l'avons fait sur le sulfure de carbone; il n'y aurait qu'à appliquer la méthode que avons indiquée.

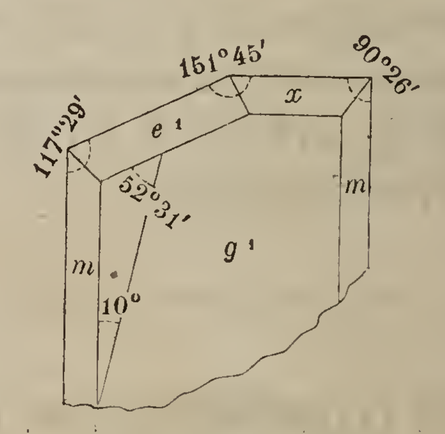
SUR LA FORME CLINORHOMBIQUE DE L'OXYDE ROUGE DE MERCURE;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

On sait que l'oxyde rouge de mercure, Hg O, constitue une poudre plus ou moins cristalline, suivant la méthode par laquelle il a été préparé; mais jusqu'ici on n'a eu aucune connaissance de la forme qu'affectent les particules dont se compose cette poudre. Le procédé laborieux des anciens chimistes, qui consiste à calciner du mercure au contact de l'air, est celui qui paraît fournir le produit le plus cristallin. M. Boussingault m'ayant remis récemment une quantité notable de précipité *per se*, obtenu par

M. Boudet père, je suis parvenu, à l'aide de la loupe et du microscope, à séparer quelques cristaux de forme déterminable. Les plus petits de ces cristaux sont des lamelles à six ou huit pans, transparentes, d'un jaune orangé, agissant fortement sur la lumière polarisée; les autres, plus épais et d'un rouge brique, transparents seulement par places, résultent de groupements plus ou moins réguliers; leur faces, quoique miroitantes, portent des cannelures parallèles à leurs intersections mutuelles, et, par suite, offrent les trémies qu'on rencontre habituellement sur les cristaux formés par sublimation.

La projection ci-jointe représente le cristal le plus complet que j'aie pu isoler.



Rapporté à un prisme rhomboïdal oblique de 118° 20', ce cristal offre la combinaison des formes $m\, g^1\, e^1\, x$; $x = \left(b^1\, d^{\frac{1}{3}}\, g^{\frac{1}{2}}\right)$.

Toutes les lames que j'ai observées sont des cristaux aplatis suivant le plan de symétrie g^1.

Les dimensions de la forme primitive et les principales incidences des faces reconnues sur les cristaux sont comprises dans le tableau suivant :

$b : h :: 1000 : 528,417$ $\quad D = 829,671 \quad d = 558,252.$

Angle plan de la base..................	112° 7' 48"
Angle plan des faces latérales...........	104° 55' 50"
Obliquité du prisme primitif............	117° 29'

Angles calculés.	Angles mesurés.
$m\,m = 118°20'$ en avant . .	$119°10'$
* $m\,g^1$ adjac. $= 120°50'$.	$120°50'$ moy.
$m\,g^1$ sur $m = 59°10'$.	$59°50'$
$m\,m$ sur $g^1 = 61°40'$.	»
* $g^1\,e^1$ adjac. $= 119°28'$.	$119°28'$ moy.
$g^1\,e^1$ sur $e^1 = 60°32'$.	$60°30'$
$e^1\,e^1$ adjac. $= 121°4'$.	$119°20'$ envir.
$g^1\,x$ adjac. $= 122°29'$.	$122°54'$
$g^1\,x$ sur $x = 57°31'$	$56°35'$
$x\,x$ adjac. $= 115°2'$.	$114°20'$
* $e^1\,m$ antér. $= 126°40'$.	$126°40'$ moy.
$e^1\,m$ postér. $84°40'$	»
$e^1\,x = 155°40'$	$155°40'$
$x\,m$ adjac. $= 106°33'$.	»

$$x = \left(b^1 d^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{2}}\right).$$

Le plan des axes optiques paraît être parallèle au plan de symétrie ; du moins je n'ai pu apercevoir d'anneaux en soumettant au microscope polarisant des lamelles bien transparentes, aplaties suivant g^1. L'une des bissectrices ferait, avec l'arête verticale $\frac{m}{g^1}$, un angle d'environ 10 degrés, et avec l'arête $\frac{e^1}{g^1}$ un angle de $52°31'$.

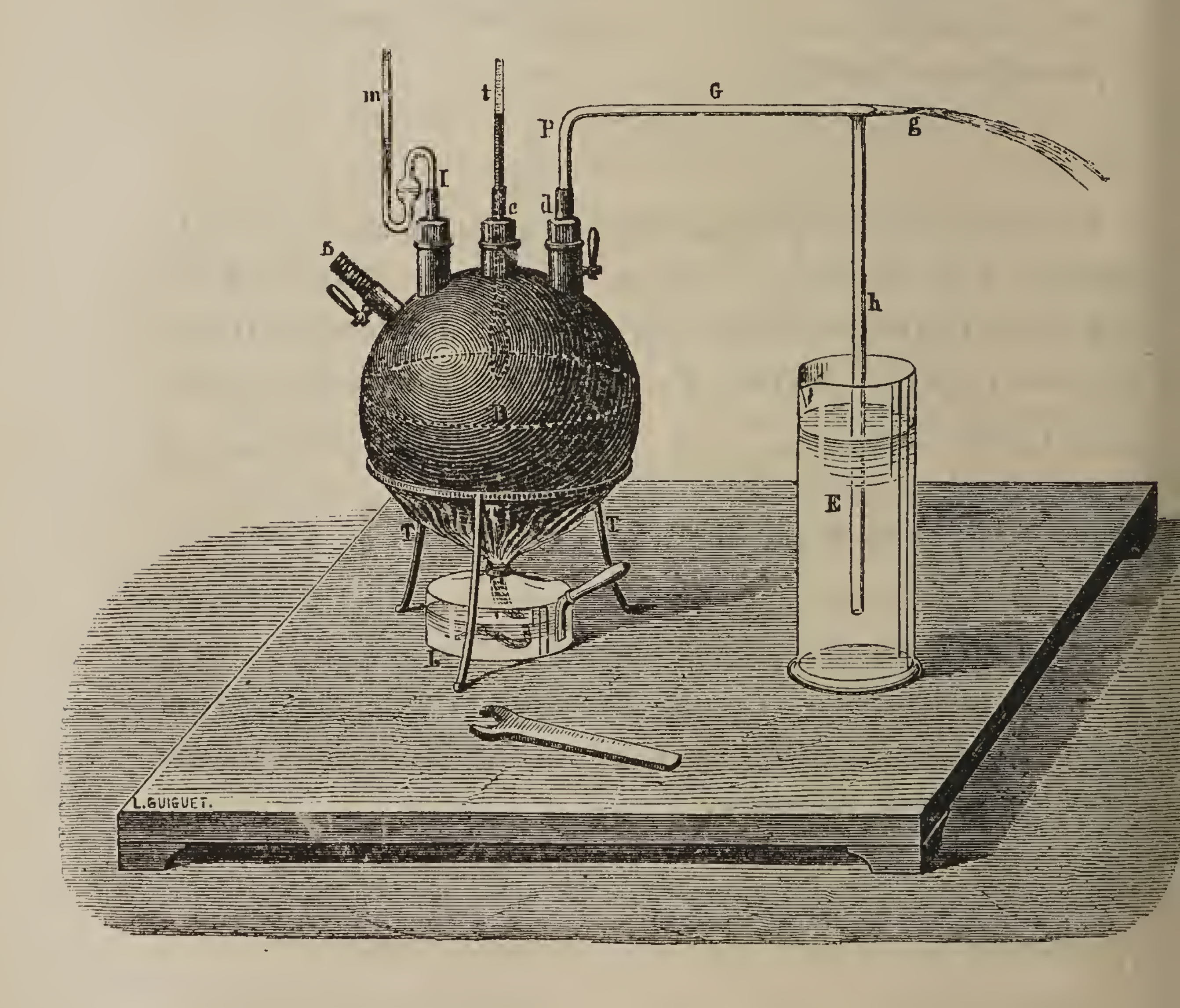
Parmi les oxydes métalliques naturels ou artificiels décrits jusqu'à ce jour, le *mélaconise* de Cornwall, CuO, est le seul qui, d'après une détermination de M. Maskelyne, appartienne au système clinorhombique, comme l'oxyde rouge de mercure.

NOUVEL APPAREIL POUR LA DÉMONSTRATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES VAPEURS;

PAR M. FRANCISCO DA FONSECA BENEVIDES,

Professeur de physique à l'École Polytechnique de Lisbonne.

Divers appareils sont employés dans l'étude de la physique pour démontrer les propriétés des vapeurs; beaucoup sont d'un prix élevé et d'une manipulation compliquée ; aucuns ne peuvent fonctionner dans un cours public. L'appareil représenté dans la figure ci-dessous permet de



faire diverses expériences dans les cours publics sur les propriétés les plus importantes des vapeurs.

Description de l'appareil. — Il se compose d'un ballon en cuivre rouge B, à quatre tubulures *a*, I, *c*, *d*. A la tubulure I est adapté un manomètre à mercure, à air comprimé *m*. En *c* il y a un thermomètre *t* dont le réservoir doit rester au-dessus du niveau du liquide qu'on introduit dans le ballon. En *d* est adapté un injecteur de Giffard en verre G. La tubulure *a* peut être mise en communication, au moyen d'un tube de plomb ou de caoutchouc, avec l'atmosphère, ou avec une pompe foulante ou pneumatique. Les tubulures *a*, *d* sont munies de robinets. Le ballon est posé sur un trépied de fer T, et chauffé au moyen d'une lampe à alcool ou d'un bec Bunsen.

Voici les principales expériences qu'on peut faire avec l'appareil de M. Benevidès.

Lois de l'ébullition, absorption du calorique latent. — On introduit de l'eau dans le ballon, on ouvre le robinet *a*, et on chauffe; l'eau bout, les vapeurs se dégagent et se répandent dans l'atmosphère par la tubulure *a*. On observe alors que le thermomètre se maintient à 100 degrés, et le manomètre indique une atmosphère de tension de la vapeur.

Influence de la pression sur la température de l'ébullition. — On fait communiquer la tubulure *a* avec une pompe de compression, et on comprime de l'air dans le ballon. On observe alors que l'ébullition n'est réalisée qu'à la température où la tension de la vapeur égale la pression exercée par l'air sur le liquide. Si, au contraire, on fait le vide dans le ballon au moyen d'une pompe pneumatique, on observe que l'eau bout à une température d'autant plus basse que l'air a été plus raréfié.

Condensation de la vapeur, développement du calorique latent. — En faisant communiquer, au moyen d'un tube de plomb, la tubulure *a* avec un vase rempli d'eau froide et ouvrant le robinet *a*, la vapeur se condense au contact de l'eau froide, et sa force vive se transforme en

chaleur latente qui échauffe l'eau du vase, dont la température s'élève bientôt à 100 degrés.

Relation des tensions avec les températures. — On ferme le robinet *a* après avoir fait bouillir l'eau dans le ballon, et on observe que le thermomètre et le manomètre montent, indiquant les pressions correspondantes aux températures de la vapeur. Avec un appareil ordinaire on peut élever la tension de la vapeur jusqu'à 5 atmosphères ; pour des pressions plus fortes, il faut un appareil plus résistant.

Froid produit par la dilatation de la vapeur à haute tension. — On chauffe la vapeur d'eau jusqu'à 5 atmosphères, on ouvre le robinet *a* : un jet de vapeur s'élance dans l'air. En plongeant la main dans le jet de vapeur à une certaine distance de l'orifice *a*, on éprouve une sensation de fraîcheur.

Emploi de la vapeur comme moteur dans les machines. — On fait communiquer la tubulure *a* avec un petit modèle de machine à vapeur, et portant la tension à 3 ou 4 atmosphères, ouvrant le robinet *a*, on voit la vapeur donner le mouvement à la machine : la chaleur se transforme en travail mécanique.

Action de la vapeur dans l'injecteur de Giffard. — La vapeur ayant une haute tension, on ouvre le robinet *d*, et on voit la vapeur sortir par l'injecteur de Giffard G, aspirer l'eau de l'éprouvette E par le tuyau *h* et la lancer par l'ouverture *g*.

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale.

IV. — OPTIQUE.

19. Sur les combinaisons de mica; par M. Reusch (¹).

Ce travail fait suite à une ancienne expérience de Nörremberg, qui avait été elle-même inspirée par les recherches de Senarmont. Cet habile physicien avait montré que des corps parfaitement isomorphes peuvent avoir des propriétés optiques différentes. Les plus remarquables, sous ce rapport, sont les sels de Seignette (²). Dans le sel ordinaire, qui est un tartrate double de soude et de potasse, on peut remplacer la potasse par l'ammoniaque, et on a alors un sel ammoniacal chimiquement semblable au sel potassique et qui lui est géométriquement identique. Impossible de distinguer, d'après la forme des cristaux, ces deux sels l'un de l'autre. Tous deux cristallisent dans le système du prisme droit à base rhombe, et ce prisme est modifié dans les deux sels de la même manière : tous deux ont des axes optiques écartés de 76 degrés, et la dispersion singulière, signalée par Herschel dans les axes optiques des diverses couleurs, ne paraît pas différente dans les deux sels. Mais quand on détermine le plan de ces axes et sa position par rapport aux plans de symétrie du cristal, on trouve entre les deux corps une différence caractéristique. Le plan des axes optiques passe toujours par l'axe du prisme, mais il contient la petite diagonale de la base dans le sel potassique et la grande

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 628-637.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXIII, p. 429; 1851.

dans le sel ammoniacal, occupant ainsi dans les deux sels des positions rectangulaires.

Ces deux corps étant parfaitement isomorphes et pouvant cristalliser ensemble en toute proportion, quel sera le caractère optique des cristaux combinés ? A mesure que le sel potassique se combinera avec des quantités de plus en plus grandes du sel ammoniacal, les axes se rapprocheront pour s'écarter ensuite dans un plan perpendiculaire au premier ; et, pour une certaine proportion du mélange, le corps sera uniaxe. Mais comme les axes des différentes couleurs sont très-dispersés, le cristal mixte ne pourra pas être uniaxe pour toutes les couleurs à la fois ; il pourra tenir du sel ammoniacal par la position des axes optiques rouges, du sel potassique par la position des axes optiques violets, et n'avoir qu'un seul axe pour une couleur intermédiaire. Mais enfin pour cette couleur ce sera un cristal à un axe formé par la combinaison de deux biaxes.

Dans un second Mémoire [1], M. de Senarmont explique, par les mêmes considérations, les variations que l'on observe dans l'écart des axes optiques des micas, écart qui peut varier de zéro à 77 degrés. Il suppose qu'il y a deux espèces de mica, toutes deux du système rhombique, géométriquement isomorphes, mais différant, comme les deux sels de Seignette, par la position rectangulaire des plans de leurs axes optiques. Le mélange de ces deux espèces produira les deux grandes variétés de mica, la première ayant des axes optiques dans le plan diamétral passant par la petite diagonale du rhombe, tandis que dans la seconde ce plan passera par la grande diagonale. La proportion des mélanges déterminera, dans chaque plan, un écart des axes qui variera depuis l'angle qui correspond à l'une des espèces isolées jusqu'à l'écart nul qui correspond à la combinaison en parties égales des deux espèces principales.

Ces considérations avaient attiré l'attention de Nörremberg ; et il s'était dit qu'on pouvait concevoir le mélange comme produit par la superposition de couches infiniment minces des deux espèces de mica, et que par conséquent on pourrait imiter cette

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 171 ; 1852.

disposition naturelle, en croisant alternativement des lames de mica très-minces en nombre assez considérable. L'expérience a confirmé cette prévision, et l'habile et patient expérimentateur a pu ainsi produire un mica à un axe, en croisant alternativement 24 lames de mica biaxes d'une épaisseur égale à $\frac{1}{8}$ de longueur d'onde. Il a fait plus, il a montré le passage des biaxes aux uniaxes à l'aide de six combinaisons, que M. Steeg, de Hombourg, forme avec une rare perfection, et qui se trouvent maintenant dans plusieurs cabinets de physique. Ces combinaisons sont les suivantes :

Combinaison..........	A	B	C	D	E	F
Nombre des lames.....	1	2	4	8	12	24
Épaisseur de chaque lame équivalente à........	3λ	$\frac{3\lambda}{2}$	$\frac{3\lambda}{4}$	$\frac{3\lambda}{8}$	$\frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{8}$

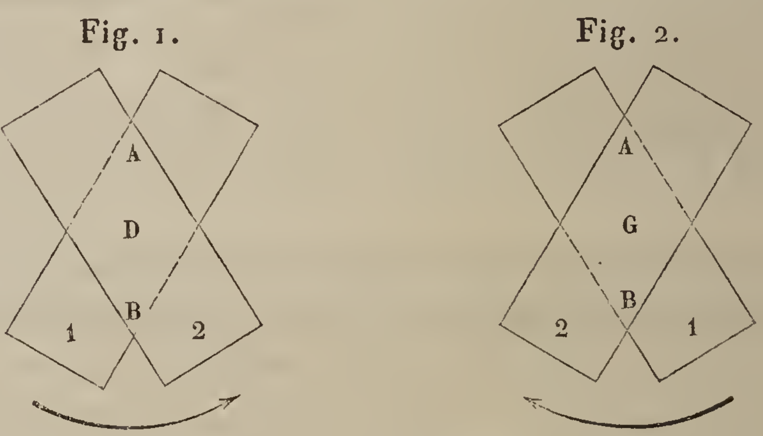
On voit que les six groupes renferment la même épaisseur de mica, équivalente à 3λ. En les observant successivement dans la lumière polarisée convergente, on voit les lemniscates, d'abord parfaites dans la pièce A, se déformer dans les pièces suivantes, pour arriver, dans la pièce F, à des anneaux traversés par une croix noire, et représenter ainsi les franges d'un mica à un axe, qui, de plus, est négatif comme les micas naturels.

Nörremberg s'est arrêté aux micas croisés : son successeur, à l'université de Tubingue, M. Reusch, poursuivant la même idée, vient de former de nouvelles combinaisons de micas, dont les sections principales sont disposées en spirales, et il a reproduit ainsi tous les phénomènes de la polarisation rotatoire : il a construit pour ainsi dire des quartz artificiels droits ou gauches, dont la superposition donne les franges d'Airy, et qui s'éloignent très-peu des quartz naturels. Il a fait don, au cabinet de l'École Normale, d'une série de ses préparations, et c'est d'après les observations faites sur ces pièces que je vais décrire les phénomènes qu'elles présentent, et qui sont d'ailleurs en tout point d'accord avec les résultats consignés dans le Mémoire de l'auteur.

Toutes ces combinaisons sont obtenues avec des lames clivées dans un mica dont les axes optiques sont écartées de 71° 45′. Ces lames sont rectangulaires, et le grand côté de chaque rectangle

est parallèle à l'axe de plus petite élasticité du cristal, qu'on appelle souvent, mais improprement, l'*axe du mica;* c'est la ligne qui passe par les foyers des lemniscates que l'on observe dans le mica lorsqu'il a une épaisseur suffisante. Avec ces lames M. Reusch a fait trois espèces de groupements.

1° *Groupements binaires.* — Quand les micas sont croisés à 90 degrés on ne peut les grouper que d'une seule manière, et l'on obtient alors la combinaison de Nörremberg. Mais quand les axes ne sont pas rectangulaires, le groupement peut s'effectuer de deux manières. Par-dessus la première lame, on peut placer la seconde, soit dans la position de la *fig.* 1, soit dans la position de la *fig.* 2,



c'est-à-dire tantôt à droite, tantôt à gauche. Nous disons que dans le premier cas, la combinaison est droite, et que dans le second elle est gauche. Ces combinaisons font, au microscope polarisant, l'effet d'un biaxe dont les axes seraient dans le plan de la grande diagonale du losange AB et d'autant plus rapprochés que l'angle des lames est plus voisin de 90 degrés. Ainsi, tandis que les axes du mica sont écartés de 72 degrés, une combinaison de 16 lames de $\frac{\lambda}{8}$, disposées en 8 groupes binaires, donne les franges d'un cristal dont les axes me paraissent écartés de 56 ou de 46 degrés, suivant que les axes des deux lames de chaque groupe sont inclinés de 45 ou de 60 degrés. Mais il faut que les lames soient suffisamment nombreuses et suffisamment minces. Car une combinaison de 12 lames d'épaisseur $\frac{\lambda}{4}$, croisées à 60 degrés, donne des franges qui ne rappellent que de loin celles du mica isolé.

Observées dans la lumière parallèle, ces lames présentent des apparences variées, que l'auteur désigne, en général, sous le nom

de *rotation elliptique*. Voici ce qu'il faut entendre par là. Quand on observe une lame isolée dans un appareil de polarisation à lumière parallèle, comme celui de Nörremberg, la coloration de cette lame peut changer de deux manières :

1° Si la lame est parallèle à l'axe, sa teinte varie d'intensité, mais non de couleur, quand on tourne la lame autour du rayon, et elle passe à la couleur complémentaire sans aucun intermédiaire quand on tourne l'analyseur de 90 degrés; cette double observation caractérise la polarisation dite *rectiligne*.

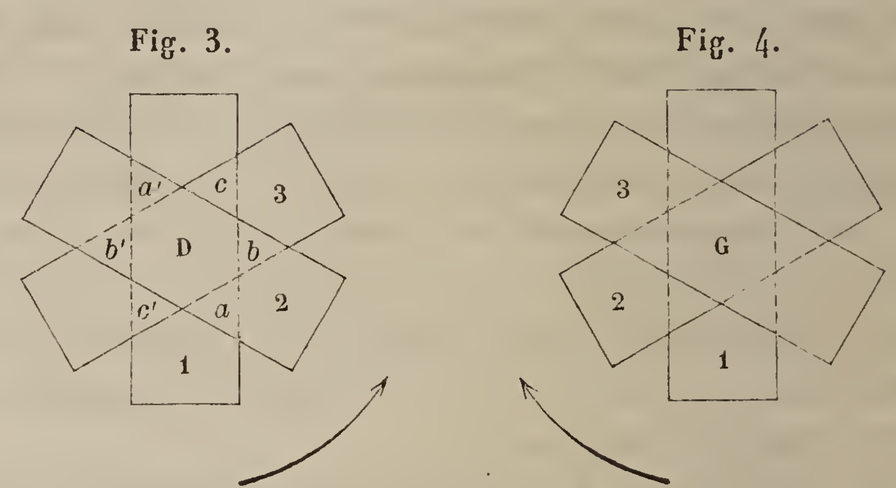
2° Si la lame est un quartz perpendiculaire, sa teinte ne change pas quand on la tourne autour du rayon, et elle passe par toute la série des couleurs quand on tourne l'analyseur : c'est là ce qui caractérise la polarisation *rotatoire* ou circulaire. Le sens de la rotation est celui dans lequel il faut tourner l'analyseur pour que la teinte monte, c'est-à-dire pour qu'elle parcoure la gamme lumineuse en allant du rouge au bleu.

Or les combinaisons binaires des micas donnent des couleurs qui n'appartiennent ni à la polarisation rectiligne, ni à la polarisation circulaire, mais qui participent de l'une et de l'autre. Quand l'analyseur est à zéro, ces couleurs changent d'intensité, et non de teinte quand on tourne la lame sur le porte-objet, et quand on tourne l'analyseur elles changent, en passant par des teintes moins variées que celles du quartz, mais qui, cependant, comprennent d'autres tons que les deux complémentaires. Il y a donc là un commencement de polarisation rotatoire, et le sens de cette rotation est en rapport avec le sens de la superposition des lames; ainsi les combinaisons droites (*fig.* 1) donnent une rotation droite, et les combinaisons gauches (*fig.* 2) donnent une rotation gauche.

Groupements ternaires. — Les groupements ternaires peuvent encore être droits ou gauches, comme on le voit dans les *fig.* 3 et 4 qui représentent trois lames inclinées de 60 degrés, et superposées dans l'ordre des n°s 1, 2 et 3. La superposition de dix groupes semblables, formés avec des lames de $\frac{\lambda}{7}$, donnera une pile de trente lames, dont les axes seront disposés en spirale droite ou gauche : cette combinaison reproduit presque exactement tous les effets des quartz naturels.

Observée dans la lumière convergente, cette pile donne des anneaux traversés par une croix qui ne va pas jusqu'au centre ; en interposant un mica d'un quart d'onde, les anneaux se brisent et forment des spirales droites ou gauches, suivant que la combinaison est droite ou gauche. Enfin les deux piles de sens contraire étant superposées donnent les spirales d'Airy ; tout se passe comme si l'on avait affaire à un quartz.

Fig. 3. Fig. 4.



Observée dans la lumière parallèle, la combinaison ternaire présente des phénomènes variés. Les pentagones extérieurs, marqués 1, 2 et 3 dans la *fig.* 3, sont formés par des micas parallèles, et se comportent comme une lame unique, les triangles abc, $a'b'c'$ sont formés par des groupements binaires, et offrent la rotation elliptique droite pour a, b, c, et gauche pour a', b', c'. Enfin l'hexagone central, qui, seul, renferme la combinaison ternaire, est doué de la polarisation rotatoire exactement comme le quartz ; et cette rotation est droite ou gauche, suivant le sens de la spirale.

On obtient déjà un résultat satisfaisant avec des piles moins compliquées, telles que celles qui seraient formées seulement par la superposition de quatre groupes ternaires composés de lames d'un quart d'onde.

Groupements quaternaires. — Le groupe quaternaire est formé de lames dont les sections principales sont tournées de 45 degrés, soit à droite, soit à gauche. Une pile de vingt-huit lames de $\frac{\lambda}{7}$, formant sept groupes semblables superposés, montre, à sa partie centrale, un octogone doué du pouvoir rotatoire droit ou gauche, entouré d'abord d'une étoile à huit rayons offrant les effets du

groupement ternaire, puis d'une seconde étoile à huit rayons donnant les couleurs du groupement binaire ; la figure est enfin terminée par huit pentagones irréguliers formés par les extrémités des lames, et qui produisent les couleurs d'un mica simple d'une onde entière.

Par suite de l'imperfection de leur construction, deux combinaisons ternaires, ou quaternaires, égales et de sens contraire, ne se neutralisent pas, en général, quand on les superpose dans la lumière parallèle. Mais si les lames 1 des deux piles coïncident d'abord, on n'a qu'à tourner la pièce supérieure de manière que ses lames 1 tombent entre les lames 1 et 2 de la pièce inférieure, pour obtenir une neutralisation complète. C'est dans cette orientation que les spirales d'Airy ne laissent rien à désirer, même pour les piles de douze lames formées avec des micas d'un quart d'onde.

Groupement ternaire irrégulier — Le phénomène change quand les lames du groupe n'ont pas la même épaisseur. Lorsque, par exemple, la première lame a une épaisseur de $\frac{\lambda}{8}$, les deux autres étant de $\frac{\lambda}{7}$, une pile de dix groupes semblables aux précédentes n'offre plus, dans la lumière parallèle, que les effets de la rotation elliptique. Dans la lumière convergente, les anneaux sont aplatis dans le plan des axes de la première lame, et présentent l'apparence biaxe que l'on observe assez souvent sur des quartz non homogènes.

Remarque générale. — Dans les idées de Nörremberg, les combinaisons de mica ne doivent reproduire les effets des cristaux naturels que si les lames sont infiniment minces. On ne peut donc pas obtenir une imitation parfaite d'un uniaxe naturel privé ou doué de la rotation circulaire. Mais en plaçant un spath ou un quartz perpendiculaire entre deux micas croisés d'un huitième de longueur d'onde, on observe les mêmes particularités que présentent les combinaisons de mica quand on les fait tourner autour de l'axe du faisceau polarisé.

Les biaxes artificiels donnés par les groupements binaires présentent, quand on les tourne autour de l'axe de l'appareil, certaines particularités dans l'aspect des lignes neutres. On observe les mêmes changements avec un biaxe naturel placé entre deux micas

croisés de $\frac{\lambda}{8}$, lorsque les sections principales de ces micas sont à 45 degrés de la ligne des foyers des lemniscates produites par le biaxe.

20. **Note sur une combinaison de M. H. Soleil** [1].

M. Reusch cite, dans son Mémoire, d'après la Physique de Müller, une expérience qui me paraît appartenir à M. H. Soleil, et qui trouve ici sa place. Elle consiste à observer, dans un appareil de polarisation à lumière parallèle, une lame mince, cristallisée, placée entre deux micas d'un quart d'onde, la section principale de la lame étant à 45 degrés de celles des micas. Deux cas peuvent se présenter :

1° *Si les micas sont parallèles*, en mettant l'analyseur à l'extinction et tournant la lame autour du rayon, on la voit passer par toutes les teintes du quartz dans chaque quadrant ; la teinte baisse ou passe du bleu au rouge quand la rotation est droite, si la section principale de la lame est à droite de celle des micas ; c'est le contraire si elle est à gauche.

2° *Si les micas sont croisés*, le système des trois lames se comporte absolument comme un quartz. Il agit comme un quartz droit ou comme un quartz gauche, suivant que la section principale de la lame est à droite ou à gauche de celle du mica supérieur. Si on le remplace par un quartz de même sens, donnant la même couleur que lui, pour une certaine position de l'analyseur, il en sera de même dans tous les azimuts, c'est-à-dire que le système des trois lames et ce quartz offriront toujours la même teinte.

3° Au contraire, le quartz perpendiculaire entre des micas croisés perd son pouvoir rotatoire et se comporte comme une lame mince parallèle isolée.

En réalité ces phénomènes ou d'autres analogues avaient déjà été observés par Fresnel à l'aide de ses parallélépipèdes d'un quart d'onde : ils sont décrits dans son premier Mémoire sur la réflexion de la lumière polarisée [2]. Le principal mérite de

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 1058; 1855.

[2] *Œuvres* de Fresnel, t. I, p. 441.

M. Soleil est d'avoir rendu l'expérience plus facile en substituant aux parallélépipèdes de Fresnel des micas qui impriment aux deux rayons principaux le même retard.

21. **Sur les combinaisons de gypse et de mica de Nörremberg.**

Les combinaisons précédentes présentent un grand intérêt au point de vue de la théorie : en voici d'autres qui ne sont qu'un joujou optique des plus curieux, car elles offrent, dans la lumière convergente, des franges du plus bel aspect, mais d'une complication qui échappe à tout calcul. Elles sont dues à Nörremberg; M. Reusch m'a donné les détails suivants sur leur construction.

Les combinaisons gypse et mica sont faites avec 2 éléments ternaires, formés chacun par un gypse entre deux micas parallèles. On sait que le gypse est positif et se clive parallèlement au plan des axes : la lame de gypse contient donc les axes des x et des z; celle de mica, au contraire, contient les axes des y et des z, celui-ci désigné habituellement sous le nom d'*axe du mica*. Si l'x du gypse est parallèle aux z des deux micas, on dira que l'élément est *négatif;* s'il est croisé avec ceux-ci, l'élément sera *positif*.

Chaque groupe est formé par 4 éléments superposés, ou parallèles, ou croisés, ce qui donne les diverses combinaisons suivantes :

1. 4 éléments négatifs parallèles.
2. 4 éléments positifs parallèles.
3. 2 éléments positifs et 2 éléments négatifs parallèles.
4. 2 éléments négatifs parallèles croisés avec 2 éléments semblables.
5. 2 éléments positifs parallèles croisés avec 2 éléments semblables.
6. 4 éléments négatifs alternativement croisés.
7. 4 éléments positifs alternativement croisés.
8. 2 éléments positifs parallèles croisés avec 2 éléments négatifs parallèles.
9. 2 éléments positifs parallèles entre 2 éléments négatifs croisés avec les premiers.
10. 4 éléments alternativement de signes contraires et croisés.

22. **Sur l'expérience de Wrede** (¹).

On ne parle plus guère maintenant du long Mémoire que M. le baron de Wrede a publié, en 1843, sur l'absorption de la lumière et la théorie des couleurs. Cependant ce Mémoire renferme la description d'une expérience qui mérite d'échapper à l'oubli. Elle consiste simplement à regarder à travers un prisme la lumière d'une bougie réfléchie sur une lame de mica courbée cylindriquement. Dans l'appareil que possède l'École Normale, la lame de mica est enroulée sur un tube en laiton de 6 millimètres de diamètre; maintenue à l'aide de deux colliers, elle ferme complétement une fenêtre pratiquée dans la paroi latérale de ce tube. En éclairant cette fenêtre par un bec de gaz, on obtient, par réflexion sur la surface cylindrique très-convexe du mica, une ligne brillante et fine, que l'on regarde à travers un prisme, ou à travers un spectroscope. Si le plan de réfraction coïncide avec la section droite du cylindre, on voit un spectre traversé par des bandes noires plus ou moins serrées et dont l'écartement augmente d'ailleurs un peu en allant du rouge au violet.

Cette expérience n'est qu'un cas particulier de l'interférence produite par les lames minces non cristallisées, car le mica agit ici comme le ferait une lame de verre. La lumière réfléchie par la première face interfère avec celle qui a pénétré dans la lame pour se réfléchir sur la seconde, et il en résulte que le faisceau réfléchi se compose de deux rayons qui ont pris une différence de marche,

$$\delta = 2me\cos r + \frac{\lambda}{2} = 2e\sqrt{m^2 - \sin^2 i} + \frac{\lambda}{2},$$

en appelant :

e l'épaisseur de la lame mince,
m son indice,
i et r les angles d'incidence et de réflexion,
λ la longueur d'onde de la lumière réfléchie.

Il suffit de rappeler cette formule, qui est l'expression générale

---

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. XXXIII, p. 253. — *Répertoire d'Optique*, de l'abbé Moigno, t. II, p. 517.

des lois des anneaux de Newton. Elle suppose une réflexion sur les deux faces de la lame, réflexion qui a nécessairement lieu si la lame est entourée d'air des deux côtés. Mais si, par l'une de ses faces, la lame est en contact avec un liquide de même indice qu'elle, l'interférence n'a plus lieu. C'est pour le montrer que M. Soleil père a recourbé la lame de mica sur une fenêtre pratiquée dans un cylindre creux. On peut alors introduire dans ce cylindre un liquide convenablement choisi, qui vient baigner la lame de mica; quand ce liquide est de l'essence de cassia, les bandes du spectre disparaissent.

Lorsque la différence de marche des deux rayons qui constituent le rayon réfléchi sera égal à un nombre impair de $\frac{\lambda}{2}$, la couleur caractérisée par λ disparaît, et la frange satisfait à la condition suivante, dans laquelle n est un nombre entier quelconque :

$$e\sqrt{m^2 - \sin^2 i} = n\frac{\lambda}{2}.$$

L'analogie entre les franges de Wrede et celles de Fizeau et Foucault [1] est frappante. Seulement, dans ces dernières, on analyse au spectroscope la lumière de la frange centrale des miroirs de Fresnel, c'est-à-dire le résultat de l'interférence de deux rayons qui ont un retard géométrique et indépendant de la couleur, tandis que, dans les premières, le retard dépend de m, et, par conséquent, il est variable pour les différentes couleurs. Il en résultera, entre les deux espèces de franges, des différences qui seront d'autant plus grandes, que le pouvoir dispersif de la lame sera plus considérable, ainsi qu'on le verra dans le paragraphe suivant.

23. **Sur une échelle spectrale comparable; par M. A. Weinhold** [2].

On sait que, dans le spectroscope ordinaire, la position des raies est rapportée à une échelle micrométrique qui varie d'un appareil à l'autre, ce qui rend la comparaison des observations très-difficile. M. Weinhold propose de remplacer cette échelle par la

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 142; 1849.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 417-439.

série des franges de Wrede, dont il vient d'être question. Seulement au lieu de rouler la lame de mica, il la laisse plane, et comme le mica, en sa qualité de substance biréfringente, doit donner deux systèmes de bandes qui se troublent mutuellement, il élimine l'un d'eux en profitant de la propriété qu'ils ont d'être polarisés à angle droit. Il dispose donc son appareil de la manière suivante.

Une lampe à pétrole ou un bec de gaz éclaire une fente verticale de $1^{mm},5$ de largeur, derrière laquelle se trouve un nicol polarisant la lumière dans un plan vertical. Cette lumière tombe sous l'angle de 85 degrés sur une lame mince de mica placée verticalement et orientée de manière que le plan des axes optiques soit horizontal. Dans ces conditions, l'un des rayons qui pénètre dans le mica est ordinaire, et comme celui-ci est polarisé dans le plan d'incidence, il est éteint, puisqu'il provient d'un nicol qui l'a polarisé verticalement. Le rayon extraordinaire est seul réfléchi, et le mica le renvoie sur la partie supérieure de la fente verticale d'un spectroscope. Devant la partie inférieure de cette même fente se trouve un prisme rectangulaire à arêtes verticales, dont la face hypoténuse réfléchit sur la fente la lumière d'une source latérale qu'il s'agit d'étudier. On obtient de cette manière deux spectres juxtaposés, le supérieur avec ses bandes d'interférence, et l'inférieur avec ses raies naturelles, dont il importe de déterminer exactement la position.

Un mot sur le spectroscope, qui sortait des ateliers de M. Steinheil, de Munich. Le prisme était en sulfure de carbone, son angle était de 48 degrés; la fente avait $0^{mm},03$ de largeur, elle était placée devant un collimateur de 34 millimètres d'ouverture et de 325 millimètres de foyer; la lunette grossissait 36 fois : on réduisait ce grossissement à 16 pour observer les parties extrêmes du spectre. Je cite ces détails, parce que l'appareil était si parfait qu'il faisait voir plusieurs centaines de raies de Fraunhofer, et qu'il montrait non-seulement les deux raies D, mais encore la raie du nickel dans l'intervalle qui les sépare.

Le prisme était mobile autour d'un axe vertical, ce qui permettait d'amener chaque raie à la déviation minimum, et de compter, en les faisant passer devant le fil de la lunette, toutes

les bandes d'interférence. Dans l'appareil de M. Weinhold, voici les résultats obtenus sur le spectre solaire :

Raies..........	A	B	C	D	E	F	G	H
Long[rs] d'ondes.	761,5	687,7	657,0	589,6	527,5	486,7	431,2	397,3
Franges observ.	—72	—45,4	—32,6	0	37,9	68,3	118,4	157
Franges idéales.	—72,9	—46,1	—33,1	0	38	68,3	118,7	156,3

Pour se rendre compte de ces résultats, supposons d'abord que la lame mince ne produise pas de dispersion ou que son indice m soit constant, la différence de marche qu'elle donnera aux deux rayons réfléchis sera la même pour toutes les couleurs, et égale à $2me\cos r + \frac{\lambda}{2}$. L'une des franges coïncide avec la plus réfrangible des deux raies D, et, par conséquent, pour cette raie, on a

$$me\cos r = n\frac{\lambda}{2}.$$

La soixante-huitième frange est un peu avant la raie F, et, par conséquent, pour cette frange, on a $(n+68)\lambda' = n\lambda$, d'où $n = 323$. Si, en général, on compte k' et k'' franges entre la raie D et deux autres, on aura toujours

$$n\lambda = (n+k')\lambda',$$

et

$$n\lambda = (n+k'')\lambda'';$$

d'où

$$\frac{\lambda-\lambda'}{\lambda-\lambda''} = \frac{k'}{k''}\,\frac{\lambda'}{\lambda''},$$

équation qui détermine k'' si l'on connaît λ, λ', λ'' et k'. C'est ainsi qu'ont été calculées les franges idéales de la dernière ligne du tableau. On voit aussi que, dans ces conditions, connaissant λ, λ' et k', on pourrait déduire λ'' de la connaissance de k'', ce qui est le caractère d'une échelle spectrale parfaite.

Le calcul ne sera pas tout à fait aussi simple si la lame a un pouvoir dispersif notable, car alors l'équation précédente doit être remplacée par la suivante, dans laquelle m, m', m'' sont les

indices des trois couleurs :

$$\frac{\frac{\lambda}{m} - \frac{\lambda'}{m'}}{\frac{\lambda}{m} - \frac{\lambda''}{m''}} = \frac{k'}{k''} \frac{\frac{\lambda'}{m'}}{\frac{\lambda''}{m''}}.$$

Mais on conçoit que si le pouvoir dispersif est faible, on pourra, sans grande erreur, supprimer les indices en les considérant comme égaux, et c'est ce qui a lieu pour le mica, car on peut voir, dans le tableau, qu'il n'y a pas une grande différence entre les positions observées pour les raies et celles que donnerait une lame idéale de dispersion nulle.

L'auteur ne dit pas quelle était l'épaisseur de la lame de mica qu'il a employée, mais on peut la calculer à peu près, en supposant $m = 1,5$, car alors on trouve $r = 41^\circ 37'$ et $e = 0^{mm},085$: c'est une épaisseur encore assez grande, car elle est presque trois fois celle d'un mica d'un quart d'onde. Il est, du reste, évident que la méthode est indépendante de l'épaisseur, car les équations précédentes ne la contiennent pas : le nombre k' de franges comprises entre D et F sera différent de 68, voilà tout.

Au lieu de produire les franges par réflexion sur une lame mince, il serait certainement plus commode et peut-être aussi avantageux de les produire à l'aide d'une lame épaisse cristallisée comprise entre deux nicols croisés; en cherchant dans cette direction, on pourrait apporter une modification utile au procédé de l'auteur.

24. Sur l'indice de réfraction et la dispersion des corps opaques; par M. W. Wernicke [1].

Voici encore une méthode fondée sur l'observation des bandes d'interférence dans le spectre. Supposons qu'on ait déposé sur un métal une couche d'oxyde assez mince pour être transparente, et qu'on étudie avec un spectroscope la lumière réfléchie sur cette couche sous l'incidence à peu près normale; les rayons réfléchis sur les deux faces auraient une différence de marche égale à

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 132-150.

$2me + \frac{\lambda}{2}$, si la lame ne polarisait pas elliptiquement la lumière; mais comme c'est la plupart du temps le cas, le retard produit par la réflexion n'est pas $\frac{\lambda}{2}$, il a une valeur quelconque x, et nous devons écrire pour la différence de marche,

$$\delta = 2me + x.$$

Quand cette différence sera égale à un nombre impair de demi-longueurs d'onde de valeur λ, la lumière correspondante disparaîtra dans le spectre. La frange noire qui la remplacera satisfera donc à la condition

$$2me + x = (2n + 1)\frac{\lambda}{2},$$

n étant un nombre entier quelconque.

Si la lame est d'abord excessivement mince, cette équation ne peut être satisfaite, et le spectre est continu. Si l'épaisseur augmente progressivement, on voit d'abord apparaître une bande noire dans le violet, puis cette bande se déplace en allant vers le rouge, et pour une autre épaisseur, elle reparaît à sa place primitive. Ces retours de la bande d'interférence sur la même raie de longueur d'onde λ ont lieu pour des épaisseurs croissantes e_0, e_1, e_2, qui correspondent à des valeurs de n égales à 0, 1, 2, de sorte que si une bande a été vue pour l'épaisseur e, et si on la voit reparaître successivement k fois à la même place, lorsque l'épaisseur devient e', on a

$$2me + x = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$$

$$2me' + x = [2(n + k) + 1]\frac{\lambda}{2};$$

d'où

$$m(e' - e) = k\frac{\lambda}{2}.$$

Si maintenant la lame a une surface S, une densité d, et si son poids a augmenté de p, on a

$$p = \mathrm{S}d(e' - e);$$

d'où

$$m = \frac{KS\,d\delta}{2p}.$$

L'auteur obtenait les couches minces qui lui étaient nécessaires par diverses méthodes, mais le plus souvent par l'électrolysation. Il n'a opéré que sur trois corps, et voici les indices qu'il a obtenus :

Raies.	Oxydule de cuivre.	Peroxyde de plomb hydraté.	Peroxyde de manganèse hydraté.
B..........	2,534	1,802	»
C..........	2,558	2,010	1,801
D..........	2,705	2,229	1,862
E..........	2,816	»	1,944
F..........	2,963	»	»

Il remarque, en terminant, que, dans l'électrolysation, les peroxydes qui se forment au pôle positif sont toujours hydratés, tandis que les oxydes ou les sous-oxydes qui se forment au pôle négatif sont toujours anhydres.

25. **Appareil spectral pour le microscope; par M. S. Merz** (1).

Cet appareil, que je trouve annoncé depuis quelque temps dans les catalogues allemands, est construit par M. Merz, de la manière suivante.

En avant d'un oculaire faible (n° 1 de Merz), se trouve placé un prisme d'Amici ou à vision directe, composé de trois prismes de crown et deux de flint. Les trois prismes intérieurs sont de 90 degrés, et les deux extérieurs de 97 degrés. Le spectre a 9 degrés d'ouverture et assez d'intensité pour permettre d'observer avec un objectif de $\frac{1}{5}$ de pouce à la lumière diffuse, et avec un objectif de $\frac{1}{12}$ de pouce avec un condenseur et une lampe d'Argant. Dans le plan focal de l'oculaire se trouve une fente, dont les deux bords peuvent, au moyen d'une vis, s'éloigner en même temps du milieu du champ pour permettre l'observation de toutes les par-

(1) *Repertorium de Carl*, t. V, p. 390.

ties de l'objet placé sous le microscope. Pour déterminer la position relative des raies du spectre, M. Merz emploie une plaque de verre de didyme qui se place dans le trou du porte-objet.

26. Sur les équivalents de réfraction des corps simples; par M. Gladstone [1].

Nous avons déjà parlé plusieurs fois des équivalents de réfraction et notamment dans la *Revue* de décembre 1868 [2].

Le pouvoir réfringent d'un corps est égal à son indice moins un, divisé par sa densité, ou $\frac{\mu - 1}{d}$.

L'équivalent de réfraction est égal au produit de ce pouvoir réfringent par l'équivalent des corps :

$$R = E\frac{\mu - 1}{d}.$$

On a trouvé approximativement que l'équivalent de réfraction d'un corps composé est la somme des équivalents de refraction des corps constituants :

$$R = \frac{nr + n'r' + \ldots}{n + n' + \ldots}.$$

Cette loi donne une grande importance à la table des équivalents que publie aujourd'hui M. Gladstone, et que nous reproduisons. Malheureusement, dans cette table, plusieurs nombres sont encore incertains; quelques corps ont deux équivalents suivant les circonstances. Parmi les faits intéressants on remarquera le grand pouvoir réfringent de l'hydrogène, l'existence de couples analogues ayant à peu près le même pouvoir réfringent, tels que le brome et l'iode, l'arsenic et l'antimoine, le potassium et le sodium, le manganèse et le fer, le nickel et le cobalt. Parmi les métaux capables de former les sels solubles, il y a quelque connexion entre leur pouvoir de saturation et le retard qu'ils impriment aux rayons lumineux.

---

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXIX, p. 231-232.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 498.

Table des équivalents de réfraction.

ÉLÉMENTS.	ÉQUIVALENTS E.	POUVOIRS réfringents $\frac{\mu - 1}{d}$.	ÉQUIVALENTS de réfraction $E\frac{\mu - 1}{d}$.	OBSERVATIONS.
Aluminium.	27,4	0,307	8,4	
Antimoine..	122,0	0,201?	24,5	
Argent.....	108,0	0,145?	15,7?	
Arsenic....	75,0	0,205	15,4	(Autre valeur?).
Azote......	14,0	0,293 ou 0,379	4,1	Dans les oxydes élevés 5,3.
Baryum....	137,0	0,115	15,8	
Bore.......	11,0	0,364	4,0	
Brome.....	80,0	0,191 ou 0,211	15,3	Dans les sels dissous, 16,9.
Cadmium. .	112,0	0,121	13,6	
Cœsium....	133,0	0,103?	13,7?	
Calcium....	40,0	0,260	10,4	
Carbone. . .	12,0	0,417	5,0	
Cérium. ...	92,0	0,148?	13,0?	
Chlore.....	35,5	0,279 ou 0,301	9,9	Dans les sels dissous, 10,7.
Chrome....	52,2	0,305 ou 0,441	15,9	Dans les chromates, 23
Cobalt.....	58,8	0,184	10,8	
Cuivre.....	63,4	0,183	11,6	
Didymium .	96,0	0,133?	12,8?	
Étain......	118,0	0,163?	19,2?	
Fer........	56,0	0,214 ou 0,359	12,0	Sels ferriques, 20,1.
Fluor......	19,0	0,073?	1,4?	
Hydrogène..	1,0	1,3 ou 3,5	1,3	Dans les hydracides, 3,6
Iode.......	127,0	1,193 ou 0,214	24,5	Dans les sels dissous, 27,2.
Lithium....	7,0	0,543	3,8	
Magnésium.	24,0	0,292	7,0	
Manganèse .	55,0	0,222 ou 0,476?	12,2	Dans le permanganate, 26,2?
Mercure...	200,0	0,101?	20,2?	
Nickel.. ..	58,8	0,177	10,4	
Or.........	197,0	0,122?	24,0?	
Oxygène....	16,0	0,181	2,9	
Palladium..	106,5	0,210?	22,4?	
Phosphore..	31,0	0,590	18,3	(Autre valeur?)
Platine.....	197,4	0,132	26,0	
Plomb.....	207,0	0,120	24,8	
Potassium..	39,1	0,207	8,1	
Rhodium...	104,4	0,232?	24,2	
Rubidium. .	85,4	0,164	14,0	
Silicium...	28,0	0,268? ou 0,243	7,5?	Dans les silicates, 6,8.
Sodium....	23,0	0,209	4,8	
Soufre.....	32,0	0,500	16,0	(Autre valeur?)
Strontium..	87,5	0,155	13,6	
Thallium...	204,0	0,106?	21,6?	
Titane.....	50,0	0,510?	25,5?	
Vanadium..	51,2	0,494?	25,3?	
Zinc.......	65,2	0,156	10,2	
Zirconium..	89,6	0,234?	21,0?	

27. Sur les images de diffusion; par M. W. de Bezold [1].

Cette Note est extraite d'un Mémoire inséré dans les *Archives d'ophthalmologie*. Ce qu'elle renferme de plus intéressant au point de vue physique est la description de l'expérience suivante.

Si un œil myope ou un œil normal armé d'un verre convexe regarde un point noir sur un fond blanc, en s'en éloignant graduellement, il verra le point s'entourer d'une bande grise qui empiétrera sur lui, puis disparaître pour faire place à une tache blanche qui ira en s'effaçant de plus en plus. L'expérience réussit mieux avec un anneau blanc sur un fond noir : on voit l'anneau se resserrer et former à la fin une tache blanche qui prend la place de la tache noire centrale. Si l'on regarde plusieurs anneaux concentriques alternativement noirs et blancs, on voit les anneaux blancs se resserrer de plus en plus, et chacun d'eux disparaître après avoir formé au centre une tache blanche. Le phénomène est susceptible d'être projeté, en prenant pour objet, dans la lanterne magique, une série d'anneaux concentriques blancs et noirs : on a une image semblable à l'objet quand on est au foyer, mais en déplaçant l'écran ou la lentille, on voit les anneaux se transformer comme il vient d'être dit.

28. Sur la polarisation et la couleur bleue de la lumière réfléchie par l'eau ou par l'air; par M. E. Hagenbach [2].

M. Hagenbach a répété, sur le lac de Lucerne, les expériences que M. Soret a faites sur le lac de Genève [3]. Il va sans dire qu'il les a pleinement confirmées. « M. Soret admet que la polarisation de la lumière qui sort de l'eau est produite par la réflexion à la surface de petites particules en suspension dans l'eau. Sans contester cette manière de voir, M. Hagenbach croit cependant que la polarisation pourrait provenir également d'une autre cause, savoir : simplement la réflexion par l'eau elle-même. Car l'eau d'un lac, surtout lorsque le soleil darde ses rayons, ne peut pas

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVIII, p. 554-560.
(2) *Archives de Genève*, t. XXXVII, p. 176-180.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e serie, t. XVII, p. 517.

être homogène, mais elle se compose de couches de densités différentes. »

L'auteur applique le même raisonnement à l'air, et il cherche à expliquer par les réflexions sur les couches inégalement denses, et par la dispersion bien constatée maintenant dans les gaz, la couleur bleue de l'atmosphère.

M. Soret (1), tout en admettant cette cause, ne pense pas qu'elle suffise à expliquer complétement les phénomènes observés.

29. **Sur l'illumination des corps transparents; par M. J.-L. Soret** (2).

Je crois devoir m'interdire l'analyse de ce Mémoire parce qu'il est consacré à une discussion sur la cause des phénomènes observés par M. Lallemand (3), et que je dois laisser à l'auteur de ces belles expériences le plaisir de les exposer et de les discuter ici, lorsqu'il le jugera convenable. Cependant je veux noter, dans le Mémoire de M. Soret, quelques observations curieuses, sans me préoccuper du rôle qu'elles jouent dans la discussion pendante.

On sait que M. Soret défend l'opinion très-plausible que l'illumination des corps transparents est due à la réflexion de la lumière sur les particules très-ténues qu'ils contiennent. Il fait voir que, quand il augmente la quantité de ces particules, l'illumination augmente, et, qu'au contraire, elle diminue quand ces particules sont éliminées par le repos ou par la filtration. Mais l'élimination ne peut jamais être complète. L'eau distillée par ébullition est très-impure, l'eau distillée par évaporation au bain-marie lui est très-supérieure, sans être parfaite. L'eau provenant de la fusion de la neige, recueillie au moment de sa chute, est très-chargée de particules. L'eau filtrée à travers une terre poreuse est assez bonne; de toutes ces eaux la meilleure est encore celle du lac de Genève après un repos de quelques mois.

Puisque cette question de la polarisation par diffusion se pré-

---

(1) *Archives de Genève*, t. XXXVII, p. 180.

(2) *Archives de Genève*, t. XXXVII, p. 129-176.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 189, 282, 917 et 1294 (2e semestre 1869).

sente ici, c'est le cas de déclarer qu'on trouve déjà, dans un ancien Mémoire de MM. de la Provostaye et Desains, une expérience qui a beaucoup d'analogie avec les expériences actuelles. Voici en quoi elle consiste ([1]) :

« La lumière solaire, complétement naturelle qui traverse un spath, donne, à la sortie, deux faisceaux parfaitement égaux; mais si ces faisceaux sont reçus sur une plaque noircie à la flamme de la térébenthine, ou sur du platine platiné, ou enfin sur du verre noir dépoli, les deux images ne paraissent égales que dans les cas suivants :

» 1° Quand on les regarde normalement à la plaque;

» 2° Quand, pour les observer, on place l'œil dans un azimut incliné à 45 degrés sur les deux plans de polarisation.

» Hors ces cas les images sont inégales.

» Dans un même azimut, la différence de leurs intensités s'accroît avec l'obliquité des rayons qu'elles envoient à l'œil; la différence est la plus grande possible, quand le plan normal dans lequel on observe est parallèle à celui de la polarisation de l'un des deux rayons incidents. C'est alors l'image correspondante à ce rayon qui a le plus d'intensité. »

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 222; 1852.

SUR L'ÉVAPORATION DE L'EAU ET LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CARBONIQUE PAR LES FEUILLES DES VÉGÉTAUX;

Par M. P.-P. DEHÉRAIN.

Les Recherches que je poursuis depuis plusieurs années, à l'École de Grignon, sur les métamorphoses et les migrations des principes immédiats dans les végétaux herbacés [1] m'ont entraîné à étudier l'évaporation de l'eau par les feuilles et à rechercher les influences sous lesquelles elle se produit; ce sont les résultats obtenus dans cette première partie de mes travaux, qui sont réunis dans ce Mémoire.

§ I. — *Résumé historique.*

Dès le XVIIe siècle, en 1691, on trouve, dans les *Philosophical Transactions*, un Mémoire du Dr Woodward sur l'évaporation de l'eau par les plantes : il plongeait, dans l'eau d'un flacon préalablement pesé, la tige d'un végétal, et déterminait la quantité d'eau évaporée après quelques jours. Hales opéra un peu plus tard (1728) sur des plantes entières : il reconnut que les arbres à feuilles persistantes évaporent moins d'eau que les plantes à feuilles caduques. En 1748 et 1749, Guettard inséra dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences* deux travaux remarquables sur l'évaporation, où il établit que la lumière exerce sur la quantité d'eau transpirée par les feuilles une influence décisive. On doit encore au célèbre agronome anglais, M. Lawes, une longue série de déterminations des quantités d'eau émises pendant une saison par un certain nombre d'arbustes; il reconnut, comme ses devanciers, que les plantes à feuilles persistantes évaporent moins d'eau que les plantes à feuilles

---

[1] Un Résumé de ces Recherches a été inséré aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1369; décembre 1869.

caduques, mais il ne put faire sortir de ses expériences aucune conclusion relative à l'influence de la chaleur, de la lumière, ou de l'état hygrométrique de l'atmosphère sur la quantité d'eau évaporée.

Antérieurement à ce dernier travail, dès 1836, le Dr Daubeny avait serré la question de plus près : il avait non-seulement étudié l'action de la lumière blanche, mais celle de diverses lumières colorées; ses conclusions sont toutefois peu précises. D'après lui, l'évaporation par les feuilles est due « à l'action combinée de la chaleur et de la lumière, réunies à ces influences mécaniques qui opèrent aussi bien sur la matière organique après sa mort que pendant sa vie (1). »

Plus récemment enfin, le Dr Julius Sachs, à qui l'on doit un important *Traité de Physiologie végétale,* a repris l'étude de l'évaporation. « La lumière, dit-il (2), est un des agents qui agit le plus efficacement sur la transpiration; mais on ne peut dire si elle agit par elle-même ou par son union intime avec une élévation de température. Il est facile de constater qu'une plante exposée alternativement au soleil et à l'ombre transpire beaucoup plus dans la première des positions; l'effet est visible après quelques minutes, mais est peut-être dû à l'échauffement des tissus. »

Le Dr Sachs opérait encore avec des plantes entières qui étaient pesées au commencement et à la fin des expériences; c'était là un mode d'observation que la nature même de mes recherches m'interdisait d'employer; je voulais comparer la puissance évaporatoire des feuilles appartenant à un même végétal, et je devais imaginer un appareil propre à déterminer la quantité d'eau qu'elles évaporent dans le même temps. Les feuilles encore adhérentes à la plante furent d'abord placées dans un manchon de verre parcouru

---

(1) *Philosophical Transactions,* 1836, p. 159.
(2) *Physiologie végétale,* traduction Micheli, p. 250.

par un courant d'air qui se desséchait à l'entrée et à la sortie; mais bientôt cette disposition compliquée fut abandonnée quand on a reconnu que l'évaporation se continuait indéfiniment dans une atmosphère saturée.

§ II. — *Mode d'opérer.*

En faisant tout simplement usage, en effet, d'un ballon de verre très-léger à col large et court, ou encore, quand on veut opérer sur des feuilles longues et étroites comme celles des graminées, d'un tube d'essai ordinaire, maintenu par un support, on peut constater du premier coup ce fait important : l'évaporation de l'eau par les feuilles des plantes se continue aussi bien dans une atmosphère saturée qu'à l'air libre.

Ce résultat fut constaté par l'expérience suivante : une feuille de blé adhérente à la tige est fixée par un bouchon fendu dans un tube de verre préalablement pesé; le tout est placé au soleil, et l'expérience est commencée à 1 heure; à $1^h 30^m$, il y avait dans le tube $0^{gr},141$ d'eau condensée; on replace le tube à 2 heures; à $2^h 30^m$, l'augmentation de poids est $0^{gr},130$; on recommence l'expérience à 3 heures sans vider le tube, qui renferme par conséquent $0^{gr},271$ d'eau; à $3^h 30^m$, on pèse de nouveau, l'augmentation de poids est de $0^{gr},121$; la feuille, à la fin de l'expérience, pesait $0^{gr},390$. Ainsi la quantité d'eau émise a été à peu près constante, malgré la présence dans le tube, d'eau liquide en proportion notable.

Pendant le même temps, on avait placé au soleil, dans un petit ballon renfermant de l'eau, une mèche de coton, qui, traversant un tube de dégagement, venait s'épanouir dans un tube d'essai. Après deux heures, la quantité d'eau condensée dans le tube était de $0^{gr},076$; après trois heures d'exposition au soleil, $0^{gr},086$; après quatre heures, encore $0^{gr},086$, c'est-à-dire que la quantité d'eau émise restait bientôt stationnaire.

Ces essais préliminaires montraient : que l'évaporation de l'eau par les feuilles est complétement différente de celle d'une surface humide quelconque; qu'il n'était pas nécessaire, comme avaient cru devoir le faire quelques-uns de mes devanciers, et comme je l'avais fait d'abord moi-même, de dessécher l'atmosphère dans laquelle avait lieu l'évaporation; qu'enfin le tube de verre employé pour condenser l'eau évaporée, commode à transporter au milieu des cultures, pouvait être employé avec sécurité pour déterminer la quantité d'eau émise par les feuilles appartenant à des espèces végétales variées ou soumises à des actions diverses.

Il importait d'établir d'abord que cette évaporation présente elle-même quelque fixité, quand on l'étudie dans les mêmes circonstances, sur des feuilles appartenant à la même espèce.

Pour reconnaître si des feuilles de même âge, appartenant à la même espèce, dégagent dans le même temps, quand elles sont placées dans des circonstances identiques, des quantités d'eau semblables, il fallait trouver un terme de comparaison; il eût été sans doute à désirer que cette comparaison fût établie sur des surfaces égales; mais la difficulté de donner à ce genre de mesure une précision suffisante nous a conduit à établir la comparaison en rapportant les poids d'eau trouvés, à des poids de feuilles égaux.

Les nombres obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I.

Quantité d'eau évaporée en une heure, par les feuilles exposées au soleil.

DATE de l'expérience.	NATURE de la plante.	TEMPÉRATURE de l'air.	POIDS de l'organe.	POIDS de l'eau recueillie.	POIDS de l'eau recueillie pour 100 de feuilles.
			gr	gr	
23 avril 1829.	Colza.	25°	15,600	0,210	1,3
			12,100	0,186	1,5
			18,400	0,200	1,0
30 avril......	Colza.	36	4,500	0,550	12,0
			3,225	0,385	11,0
			6,430	0,760	12,0
8 juin........	Blé.	28	2,410	2,015	88,2
		19	1,510	1,120	74,2
		22	1,850	1,330	71,8
2 juin........	Seigle.	36	0,053	0,055	100,0
			0,055	0,053	99,0
			0,065	0,060	92,0

On reconnaît à l'inspection de ce tableau : 1° que les quantités d'eau varient singulièrement d'une espèce à l'autre; 2° qu'elles paraissent d'autant plus grandes que le poids de l'organe est plus petit; 3° qu'en opérant sur des feuilles assez semblables appartenant à la même espèce on trouve des nombres voisins l'un de l'autre et que le phénomène présente assez de fixité pour qu'il soit possible de rapporter les résultats obtenus, en opérant sur des feuilles semblables, aux circonstances dans lesquelles a lieu l'observation et non à une structure particulière à la feuille mise en expérience.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, Guettard puis le Dr Sachs ont remarqué que les plantes placées au soleil évaporent beaucoup plus d'eau que celles qui sont à l'ombre; mais comme M. Daubeny, ce dernier ignore « s'il

faut attribuer l'effet obtenu à la lumière ou s'il n'est pas dû à l'échauffement des tissus. »

§ III. — *Influence de la lumière sur l'évaporation.*

Pour reconnaître s'il était possible de décider à quel agent il fallait attribuer le maximum d'influence sur l'évaporation, nous avons opéré sur du blé et de l'orge placés successivement au soleil, à la lumière diffuse et à l'obscurité complète. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau II.

Quantité d'eau évaporée en une heure, par les feuilles exposées à la lumière solaire, à la lumière diffuse et à l'obscurité.

NUMÉRO de l'expérience et nature de la plante.	CIRCONSTANCES de l'expérience.	TEMPÉRATURE.	POIDS de la feuille.	POIDS d'eau recueilli.	POIDS d'eau pour 100 de feuilles.
			gr	gr	
N° 1, blé..	Soleil..........	28°	2,419	2,015	88,2
	Lumière diffuse.	22	1,920	0,340	17,7
	Obscurité......	22	3,012	0,042	1,1
N° 2, orge.	Soleil..........	19	1,510	1,120	74,2
	Lumière diffuse.	16	1,215	0,210	18,0
	Obscurité......	16	1,342	0,032	2,3
N° 3, blé..	Soleil..........	22	1,850	1,330	71,8
	Obscurité......	16	2,470	0,070	2,8
N° 4, blé..	Soleil..........	25	1,750	1,320	70,3
	Lumière diffuse.	22	1,810	0,110	6,0
	Obscurité......	22	1,882	0,015	0,7

Il paraît difficile de ne pas admettre d'après les résultats précédents que la lumière a sur le phénomène une influence décisive; on remarquera, en effet, que dans l'expérience n° 2, la température au soleil n'était que de 19 degrés, tandis qu'elle était dans l'expérience n° 1, de 22 degrés dans l'obscurité ; et cependant dans l'expé-

rience au soleil la quantité d'eau émise par 100 de feuilles est 74,2 et seulement 1,1 pour 100 de feuilles dans l'obscurité.

Toutefois, comme ce point : *l'évaporation de l'eau par les feuilles est surtout déterminée par la lumière*, nous parait avoir une grande importance, on dut multiplier les essais afin de vérifier les résultats précédents. Dans un manchon de verre entourant le tube où était fixée la feuille, on dirigea pendant toute la durée de l'expérience un courant d'eau froide. Quand une feuille de blé du poids de $0^{gr},171$ fut placée dans l'appareil au soleil, elle donna en une heure $0^{gr},168$ d'eau, c'est-à-dire sensiblement son poids ; quand, au contraire, le manchon fut recouvert de papier noir, elle donna seulement $0^{gr},001$ d'eau. Une autre feuille de blé pesant $0^{gr},182$ donna dans le même appareil au soleil $0^{gr},171$ d'eau et $0^{gr},003$ à l'obscurité ; pendant toute la durée de l'expérience l'eau était à 15 degrés.

Dans une autre expérience, l'eau à 15 degrés fut remplacée par de la glace fondante ; comme l'appareil était au soleil, la glace fondait très-vite, et à la partie inférieure du manchon où était placée la feuille, la température oscillait autour de 4 degrés ; la feuille pesait $0^{gr},170$; elle donna en une heure $0^{gr},185$ d'eau, c'est-à-dire 108 d'eau pour 100 de feuilles : c'est le poids le plus considérable qu'on ait obtenu. On ne saurait déduire de cette expérience que la chaleur n'a aucune action sur l'évaporation, mais il faut reconnaître que cette action est assez faible pour qu'il y ait avantage à refroidir l'appareil et à obtenir ainsi une condensation plus complète de la vapeur d'eau émise par la plante.

On sait qu'une dissolution d'alun bien qu'à peu près transparente est très-athermane : si l'on représente par 100 la chaleur qu'elle reçoit, 9 seulement peuvent la traverser ; en remplaçant l'eau ou la glace du manchon par une dis-

solution d'alun, on trouva encore qu'une feuille du poids de $0^{gr},185$ donna en une heure au soleil $0^{gr},175$ d'eau; ainsi l'expérience fut semblable à celle qui avait eu lieu dans l'eau pure, bien qu'une partie notable de la chaleur eût été arrêtée.

Les expériences précédentes établissent donc que la lumière exerce sur l'évaporation de l'eau par les feuilles une influence remarquable, et, comme d'autre part on sait que la lumière est aussi l'agent qui détermine la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux, on est naturellement conduit à rechercher s'il n'existerait pas entre ces deux fonctions des feuilles : évaporation et décomposition de l'acide carbonique, une liaison étroite, non aperçue jusqu'à présent.

Efforçons-nous donc, en pénétrant plus avant dans le détail du phénomène, de reconnaître si cette liaison existe en effet; or il est démontré que tous les rayons lumineux ne sont pas également efficaces pour déterminer la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux [1], mais que, chose singulière, les rayons qui agissent avec le plus d'énergie sur les papiers photographiques imprégnés de chlorure d'argent sont ceux qui déterminent avec le moins d'intensité la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles, et réciproquement; les rayons jaunes qui agissent mal sur le chlorure d'argent excitent la décomposition par les feuilles, tandis que les rayons bleus, très-actifs sur le chlorure d'argent, n'exercent que peu d'action sur les feuilles; enfin quand on fait tomber sur celles-ci les rayons de chaleur obscure qui traversent la dissolution concentrée d'iode dans le sulfure de carbone, on n'observe encore aucune décomposition d'acide carbonique; nous avons donc là une comparaison curieuse à faire : si l'évaporation de l'eau par les feuilles est particulièrement excitée par

---

(1) Daubeny, Hunt, Guillemin, Sachs, Cailletet, etc.

les rayons qui déterminent la décomposition de l'acide carbonique; si elle cesse sous l'influence des rayons obscurs, il sera vraisemblable qu'il existe une liaison occulte entre les deux phénomènes de la vie végétale; si au contraire on ne trouve entre ces actions aucune coïncidence, il faudra conclure que cette liaison n'existe pas.

§ IV. — *Les rayons lumineux qui déterminent la décomposition de l'acide carbonique sont aussi ceux qui déterminent l'évaporation.*

Une première série d'expériences fut faite à l'aide des tubes de verre entourés d'un manchon renfermant successivement une dissolution jaune de chromate neutre de potasse, une dissolution bleue de sulfate de cuivre ammoniacal, une dissolution violette d'iode dans le sulfure de carbone; dans une seconde on employa la dissolution rouge de carmin dans l'ammoniaque et la dissolution verte de chlorure de cuivre; tous les essais ont donné des résultats dans le même sens. Voici un de ceux qui ont été obtenus : dans la dissolution jaune, une feuille de blé du poids de $0^{gr},425$ a donné en une heure $0^{gr},220$ d'eau ou 51 pour 100 d'eau; dans la dissolution bleue, la même feuille a donné $0^{gr},092$ d'eau ou 21 pour 100 d'eau; enfin on n'a pas pu constater d'augmentation de poids quand la feuille fut plongée dans le tube entouré du manchon renfermant la dissolution violette d'iode dans le sulfure de carbone.

Pour donner plus de précision à cette comparaison, on rechercha enfin simultanément la quantité d'eau émise par une feuille éclairée par les rayons solaires passant au travers des dissolutions indiquées plus haut et la quantité d'acide carbonique décomposée par une feuille à peu près du même poids placée dans une éprouvette entourée également de ces mêmes dissolutions; la feuille qui évaporait

était adhérente à la plante : mais elle en était séparée pour observer la décomposition de l'acide carbonique.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus avec des feuilles de blé :

Tableau III.

Influence comparée de divers rayons lumineux sur la décomposition de l'acide carbonique, et sur l'évaporation de l'eau par les feuilles.

	QUANTITÉ d'acide carbonique décomposée en une heure par une feuille de blé pesant 0,180 gr.	QUANTITÉ d'eau évaporée en une heure par une feuille de blé pesant 0,175 gr.
Le manchon renferme :	L'atmosphère renfermait 38,8 d'acide carbonique pour 100 de gaz.	
Dissolution jaune de chromate neutre de potasse..	$7^{cc},7$	$0^{gr},111$ d'eau.
Dissolution bleue de sulfate de cuivre ammoniacal...	$1^{cc},5$	$0^{gr},011$ d'eau.
Dissolution violette d'iode dans le sulfure de carbone.	$0^{cc},3$	$0^{gr},001$ d'eau.
Température.....	37°	38°
	La feuille pesait $0^{gr},172$. L'atmosphère renfermait 22,2 d'acide carbonique.	Feuille pesant $0^{gr},172$.
Dissolution rouge de carmin dans l'ammoniaque.....	$15^{cc},1$	$0^{gr},161$
Dissolution verte de chlorure de cuivre. La feuille a émis................	$0^{cc},9$ (1)	$0^{gr},010$

(1) A la fin de l'expérience, on trouva, au lieu de 22,2 d'acide carbonique, 23,1.

§ V. — *Des rayons différemment colorés, mais de même intensité lumineuse, exercent des actions différentes sur la décomposition de l'acide carbonique et l'exhalation de l'eau.*

Les expériences précédentes ont été faites en plaçant les feuilles dans des tubes immergés dans des dissolutions diversement colorées et de transparences assez inégales; or, M. Prillieux a émis récemment l'opinion (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 294, 26 juillet 1869) que l'intensité de la lumière influe seule sur la rapidité de la décomposition de l'acide carbonique, tandis que la couleur des rayons est indifférente : des rayons jaunes ou bleus provoqueraient des décompositions semblables, s'ils ont même intensité.

La notion nouvelle introduite par M. Prillieux m'a engagé à répéter les expériences précédentes, en opérant encore avec des dissolutions diversement colorées, mais présentant la même transparence. Les dissolutions bleues et vertes ont donc été étendues jusqu'à ce que, placées à côté de dissolutions jaunes et rouges, dans des éprouvettes à gaz, à égale distance d'une bougie, elles donnassent, dans une chambre obscure, une ombre d'égale intensité. Pour obtenir ce résultat, il faut que les dissolutions vertes et bleues soient très-peu teintées, de telle sorte qu'on n'est pas certain d'arrêter tous les rayons d'une réfrangibilité autre que ceux sur lesquels on veut opérer.

Pour observer la décomposition de l'acide carbonique, on a fait usage de plantes aquatiques immergées dans de l'eau saturée d'acide carbonique; on en prenait des poids égaux, et on opérait toujours comparativement avec des dissolutions jaunes et bleues, vertes et rouges; enfin, après une heure, durée de toutes les expériences, on transportait les flacons renfermant les plantes, de l'une des dissolutions colorées à l'autre, afin de reconnaître si les résultats obtenus

n'étaient pas particuliers à l'échantillon de la plante en expérience, et si les différences constatées étaient bien dues à la couleur de la dissolution, qui restait le seul élément variable.

On n'a pas cru devoir adopter une méthode peu rigoureuse, très-vantée cependant aujourd'hui, qui consiste à compter les bulles de gaz dégagées; on a toujours recueilli une quantité de gaz suffisante pour être mesurée et analysée; il n'a pas semblé, au reste, que la composition du gaz dégagé des flacons immergés dans des dissolutions de diverses couleurs fût différente; c'est ainsi que 100 de gaz provenant d'une plante plongée dans un manchon renfermant une dissolution jaune ont donné, comme 100 de gaz provenant de la plante soumise à l'action de la lumière traversant une dissolution bleue, 75,5 d'oxygène.

On verra dans le tableau suivant, qu'ainsi que l'avaient admis tous les naturalistes qui se sont occupés de ces questions, que les rayons jaunes et rouges sont plus efficaces pour déterminer la décomposition de l'acide carbonique, que les rayons bleus ou verts :

Tableau n° 1. — *Quantités de gaz émis par des plantes aquatiques exposées au soleil pendant une heure, dans des dissolutions différemment colorées, mais également transparentes.*

N° de l'expérience.	NATURE ET POIDS de la plante.	COULEUR de la dissolution.	QUANTITÉ de gaz dégagé en centimètres cubes.	QUANTITÉ de gaz dégagé pour 100 de plantes.	OBSERVATIONS.
N° 1.	*Potamogeton crispus*, 33 grammes.	Jaune (chlorure de fer).	cc 26,8	81,2	Les flacons de l'expérience n° 1 ont été changés de dissolution pour faire l'expérience n° 2.
		Bleue (sulfate de cuivre ammoniacal).	5,8	17,5	
N° 2.	Id.	Jaune.	41,0	121,0	
		Bleue.	16,17	49,0	
N° 3.	*Potamogeton crispus*, 33 grammes.	Jaune.	31,5	98,0	Même observation que pour les expér. n° 1 et n° 2.
		Bleue.	11,2	33,6	
N° 4.	Id.	Jaune.	38,0	115,0	
		Bleue.	12,5	37,0	
N° 5.	*Potamogeton crispus*, 33 grammes.	Rouge (carmin dans l'ammoniaque).	45,6	137,0	Même observation que pour les expér. n°s 1, 2, 3 et 4.
		Verte (chlorure de cuivre).	9,1	27,5	
N° 6.	Id.	Rouge.	44,3	134,0	
		Verte.	10,0	30,0	
N° 7.	*Potamogeton crispus*, 20 grammes.	Jaune.	67,0	335,0	Les flacons de l'expér. n° 7 ont été exposés au soleil tous quatre en même temps.
		Rouge.	43,4	217,0	
		Bleue.	14,1	70,5	
		Verte.	10,4	52,0	

On a employé les dissolutions qui avaient servi aux expériences précédentes pour remplir des manchons dans lesquels furent placés les tubes renfermant les feuilles destinées à mesurer l'évaporation.

On a obtenu les résultats suivants :

Tableau n° 2. — *Quantité d'eau émise par des feuilles de maïs exposées pendant une heure au soleil, dans des manchons renfermant des dissolutions diversement colorées, mais également transparentes.*

Couleur de la dissolution.	Poids de la feuille.	Poids de l'eau recueillie.	Poids d'eau pour 100 de feuille.
	gr	gr	
Rouge.....	0,200	0,103	51,5
Jaune......	0,335	0,201	60,6
Bleue......	0,320	0,130	40,6
Verte......	0,300	0,100	33,3

Ainsi, en prenant des dissolutions présentant la même opacité, l'accord observé entre l'évaporation de l'eau et la décomposition de l'acide carbonique est conservé.

Au reste, pour s'assurer encore plus complétement que la couleur des rayons lumineux avait une influence décisive sur le résultat observé, on résolut d'employer, comparativement, des dissolutions jaune-rougeâtre très-foncé, fournies par le chlorure de fer dans l'acide chlorhydrique, et une dissolution très-claire de sulfate de cuivre ammoniacal, très-sensiblement plus transparente que la première.

Dans la dissolution orangée, 30 grammes de *Ceratophyllum submersum* ont donné, en une heure d'exposition, à un pâle soleil d'octobre, 9^{cc},5 de gaz, tandis que le même poids de plante a donné, dans la dissolution bleue, seulement 5^{cc},4; dans une autre expérience, où le soleil était plus vif, on a obtenu, de la plante plongée dans la dissolution jaune, 16 centimètres cubes de gaz, et 14 centimètres cubes de celle qui était dans la dissolution bleue; en changeant les plantes de place, on remarque, d'abord, que celle qui vient du flacon jaune, et qui est plongée dans le bleu, conserve l'avantage pendant quelque temps, comme si elle avait emmagasiné les rayons plus actifs; mais bientôt, les

deux plantes dégagent des quantités égales de gaz, et après une demi-heure, le flacon jaune débite, de nouveau, plus de gaz que le bleu.

Il faut donc reconnaître : 1° que tous les rayons lumineux ne sont pas également efficaces pour déterminer la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles; 2° que, même à intensité égale, les rayons jaunes et rouges agissent plus favorablement que les rayons bleus et verts; et 3° que l'accord que nous avons constaté entre la décomposition et l'évaporation se maintient dans les circonstances nouvelles où nous avons opéré.

On remarquera, enfin, que si la lumière diffuse détermine une faible évaporation, même quand la plante a été d'abord insolée, elle détermine aussi, après l'insolation, une faible décomposition de l'acide carbonique par les plantes aquatiques, car nous avons constaté que 26 grammes de *Ceratophyllum*, qui ont donné en quatre heures au soleil $63^{cc},5$ de gaz, n'en ont fourni, à la lumière diffuse du laboratoire, après une insolation d'un quart d'heure, que $5^{cc},9$, dans lesquels il n'y avait que $1^{cc},5$ d'oxygène.

Ces expériences établissent donc : que la décomposition de l'acide carbonique et l'évaporation de l'eau par les feuilles se produisent dans les mêmes circonstances, qu'elles sont déterminées l'une et l'autre par la lumière, et que les rayons qui déterminent l'un des phénomènes, favorisent également l'autre comme s'il existait, entre ces deux fonctions des végétaux, une liaison qui avait, jusqu'à présent, échappé à l'attention des physiologistes.

DU DOSAGE DU GRAPHITE DANS LE FER CARBURÉ;

Par M. BOUSSINGAULT.

Dans la fonte, dans certains aciers, le carbone est à deux états : combiné au fer, et par cela même invisible; disséminé dans le métal, soit en poudre noire, amorphe, soit en lames cristallines, brillantes, constituant le graphite des métallurgistes. Il y a tout lieu de croire que, lorsque la fonte est en fusion, tout le carbone est combiné, dissous, et que c'est pendant le refroidissement qu'une partie de ce carbone devient libre. Dans les fontes noires granulaires, on aperçoit une multitude de lamelles de graphite; ce carbone est moins abondant dans les fontes grises, et, pour le découvrir dans les fontes blanches, il faut recourir à l'analyse, particulièrement quand il s'agit d'un *spiegeleisen* offrant des plans de clivage brillants comme de l'argent poli.

En dissolvant un fer carburé dans l'acide chlorhydrique, l'état du carbone est aussitôt révélé. Le carbone libre, le graphite reste mêlé au résidu insoluble. Lorsque le fer ne contient pas de graphite, mais uniquement du carbone combiné, il n'y a pas de résidu charbonneux; le carbone est éliminé pendant la dissolution, en communiquant au gaz hydrogène développé une odeur fétide parfaitement caractéristique, due à des matières huileuses volatiles. L'acier fin, dans lequel il n'entre ni graphite, ni scories, est entièrement dissous. Une fonte grise traitée par l'acide émettra aussi du gaz fétide, tout en laissant un résidu charbonneux, parce qu'elle renferme le carbone sous les deux états.

Proust le premier, en 1799, attira l'attention sur l'apparition de la matière huileuse développée pendant la dissolution de la fonte noire dans un acide. Il reconnut qu'une

partie de l'huile était entraînée par l'hydrogène, en communiquant à ce gaz l'odeur alliacée, tandis qu'une autre partie restait mêlée à un résidu charbonneux d'où l'on pouvait l'extraire au moyen de l'alcool employé comme dissolvant. En citant l'observation de Proust, M. Chevreul fit cette remarque que, dans cette circonstance, les forces chimiques donnent naissance à des composés analogues à ceux produits par l'organisme végétal. Des recherches récentes ont établi qu'il y a plus que de l'analogie dans ces composés, qu'il y a réellement identité.

La formation de carbures d'hydrogène, durant la dissolution d'un fer carburé dans un acide, résulte de l'union, à l'état naissant, du carbone et de l'hydrogène; entendant par *état naissant*, l'état moléculaire où se trouve chacun des corps lorsqu'il sort d'une combinaison dans laquelle il était engagé. Pour que l'union ait lieu, il ne suffit pas, en effet, qu'un seul des corps soit à cet état moléculaire. Ainsi, dans la réaction que je discute, l'hydrogène produit par un acide, agissant sur un mélange intime de graphite et de zinc, n'aura pas la moindre fétidité, le carbone libre n'étant plus dans la condition voulue pour être uni à l'hydrogène naissant. Il y a plus, le carbone amorphe, d'un extrême ténuité, extrait de l'acier fin dans lequel il était combiné au fer, ne détermine pas davantage une production d'hydrogène odorant, lorsqu'après l'avoir incorporé à du zinc, l'on verse de l'acide dilué sur le mélange. Tout se passe autrement en dissolvant l'acier fin formé de fer uni chimiquement à 1 ou 2 centièmes de carbone. Le gaz dégagé est fétide, parce que le carbone, au fur et à mesure qu'il devient libre, se combine à de l'hydrogène au même état moléculaire, l'état naissant, pour former des hydrocarbures.

En attaquant la fonte par l'acide chlorhydrique, l'on parvient à isoler le graphite, puisque le carbone *combiné* qu'elle renferme est éliminé pendant la dissolution du fer. Ce moyen d'apprécier la proportion de graphite

dans un fer carburé, a été, je crois, suggéré par Karsten. Une fois le graphite obtenu dans le résidu laissé par l'acide, on peut le doser en le brûlant dans le gaz oxygène; son poids étant représenté par la perte qu'éprouve le résidu insoluble, à la condition que tout le fer ait été dissous. En présence de ce métal, le dosage du graphite est encore possible en faisant intervenir l'oxygène, mais alors il faut adopter une disposition qui permette de recueillir, pour le peser, l'acide carbonique résultant de la combustion.

Quand on a un mélange de graphite et de carbone *combiné*, comme il arrive en faisant réagir le bichlorure de mercure sur une fonte grise, l'on parvient à doser chacune des deux espèces de carbone en chauffant ce mélange au contact de l'air, à une température ne dépassant pas le rouge obscur : le carbone s'allume et brûle, et il reste le graphite que l'on chauffe dans un courant de gaz oxygène afin d'en opérer la combustion; l'on a pour résidu de la silice provenant du silicium. Cette silice renferme, dans certains cas, du laitier. Après chaque combustion, il convient de chauffer ce qui reste dans l'hydrogène pour, dans le cas où il y aurait des traces de fer, ramener le métal à l'état où il était dans le mélange charbonneux. J'ai surtout adopté ce mode de dosage du graphite et du carbone combiné, pour ne pas recourir à l'analyse dite *organique*, opération longue et difficile, puisqu'elle exige la dessiccation absolue du gaz comburant, la préparation et la pesée des appareils condenseurs de l'acide carbonique.

Bien que le dosage du graphite mêlé au carbone combiné, fondé sur la différence de combustibilité des deux carbones, m'ait paru suffisamment exact, j'ai cru devoir néanmoins en comparer les résultats à ceux que donne la séparation préalable du graphite suivi de sa combustion. Il y avait là d'ailleurs une étude intéressante à faire sur la nature du résidu que laisse une fonte graphiteuse, quand on la dissout dans un acide.

I. *Acier cémenté deux fois.* — 1gr,5 traité par le bichlorure de mercure, a donné :

Après la volatilisation du protochlorure, matière charbonneuse.......	gr 0,030	
Après la combustion à l'air et réduction, résidu graphitique...............	0,013	
Carbone brûlé à l'air...............	0,017	(carbone combiné)
Après combustion dans l'oxygène et réduction, résidu gris-blanc de silice..	0,005	
Carbone brûlé dans l'oxygène.......	0,008	(graphite)

Rapportant à 1 gramme d'acier :

Carbone combiné......	gr 0,0113
Graphite.............	0,0054

II. 5 grammes du même acier ont été traités par l'acide chlorhydrique. Après la dissolution, on a fait bouillir pendant quelques minutes.

Le résidu a été recueilli sur un tampon d'asbeste placé dans la douille d'un entonnoir, lavé à l'eau chaude, séché, puis chauffé au rouge naissant dans un courant d'hydrogène sec.

Ce résidu a pesé..................	gr 0,058
Après la combustion dans l'oxygène, résidu blanc de silice............	0,025
Graphite brûlé....................	0,033

Pour 1 gramme d'acier :

Graphite.............	gr 0,0066
Par le dosage I.......	0,0054
Différence....	0,0012

De 1 gramme d'acier, on a retiré :

I. Silice..........	gr 0,0034
II. »	0,0050

Je ferai remarquer que, en ce qui concerne la silice, aucun des deux procédés ne saurait donner de résultats acceptables, par cette raison qu'une partie de la silice est éliminée par voie de dissolution.

Fonte blanche de Ria (Pyrénées-Orientales).

I. Par la chloruration opérée par le bichlorure de mercure, 1gr,5 de fonte a donné :

	gr
Matière charbonneuse	0,089
Après combustion à l'air et réduction, silice légèrement grise	0,028
Carbone brûlé	0,061

Rapportant à 1 gramme :

	gr
Carbone combiné	0,0406
Silice	0,019 (1)

II. 5 grammes de la même fonte ont été attaqués par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène dégagé était extrêmement fétide. Après la dissolution, la liqueur acide a été portée à l'ébullition, puis on a laissé refroidir. Le résidu recueilli sur de l'asbeste, après avoir été lavé, séché et maintenu au rouge obscur dans un courant d'hydrogène sec, était grisâtre.

	gr
Ce résidu a pesé	0,043
Chauffé au rouge dans l'oxygène et réduit.	0,040
Graphite brûlé	0,003

Le résidu blanc avait l'aspect de la silice, et a disparu complétement quand on l'a traité par l'acide fluorhydrique.

Rapportant à 1 gramme de fonte, on a :

	gr
Graphite	0,0006

(1) L'attaque par le bichlorure de mercure ayant eu lieu dans un mortier de verre, il y avait eu introduction de silice.

On avait dosé la très-faible quantité de graphite aperçue dans la matière siliceuse, trouvée après la chloruration dans l'expérience I.

Dans les 5 grammes de fonte attaqués par l'acide chlorhydrique dans l'expérience II, il y a eu $0^{gr},203$ de carbone combiné qui ont disparu durant la dissolution.

Fonte grise de Ria (Pyrénées-Orientales) obtenue à l'air chaud.

I. Par la chloruration de $1^{gr},5$ de fonte, on a retiré :

	gr	Pour 1 gramme.
Matière charbonneuse	0,0645	
Après combustion à l'air et réduction.	0,0540	gr
Carbone brûlé = carbone combiné.	0,0105	0,0070
Après combustion dans l'oxygène et réduction, silice blanche.......	0,0050	0,0033
Graphite brûlé................	0,0490	0,0327

II. 5 grammes de la même fonte, traités par l'acide chlorhydrique, ont laissé un résidu noir, qui a été recueilli sur l'asbeste, lavé, séché et maintenu au rouge dans un courant d'hydrogène.

	gr
Ce résidu a pesé........................	0,257
Après la combustion dans l'oxygène, silice blanche.	0,105
Graphite brûlé..........................	0,152

Rapportant à 1 gramme de fonte :

	gr
Graphite	0,0304
Silice obtenue.......	0,010

Par la chloruration, on a dosé un peu plus de graphite, et obtenu beaucoup moins de silice que par la dissolution dans l'acide chlorhydrique. Je dois encore faire observer que dans les deux cas la silice a été mal dosée, par la raison indiquée précédemment. En effet, en attaquant la fonte de

Ria par l'eau régale, et procédant de manière à rendre toute la silice insoluble dans l'acide faible, on a obtenu, rapportant à 1 gramme de fonte, $0^{gr},0234$ représentant $0^{gr},0111$ de silicium.

III. $9^{gr},883$ de la même fonte grise ont été traités par l'acide chlorhydrique. Le résidu charbonneux, lavé, séché et chauffé dans l'hydrogène, a pesé $0^{gr},508$ qu'on a brûlé dans une nacelle en platine, placée dans un tube porté au rouge et traversé par un courant de gaz oxygène sec. Des tubes, à ponce sulfurique et à ponce alcaline, étaient disposés pour condenser l'eau et l'acide carbonique formés pendant la combustion.

L'opération terminée, on a trouvé dans la nacelle de la silice parfaitement blanche, extrêmement divisée.

Cette silice pesait............		$0^{gr},2080$
Le tube à ponce sulfurique avait acquis, eau...............	$0^{gr},013$ = hydrogène	$0,00144$
Les tubes à potasse avaient condensé, acide carbonique.....	$1,095$ = carbone	$0,29861$
		$0,5085$

Comme ces matières se rapportent à $9^{gr},883$ de fonte, on a, pour 1 gramme :

Graphite..................	$0^{gr},03021$
Hydrogène.................	$0,00014$
Silice, $0^{gr},021$ = Silicium....	$0,00987$

Les $0^{gr},021$ de silice existaient réellement à l'état de silice dans le résidu charbonneux analysé, laissé par l'acide chlorhydrique; il pouvait aussi s'y trouver un peu de laitier, dont la fonte est rarement exempte. Elle ne représente donc pas rigoureusement le silicium combiné au métal.

Quant à la proportion de graphite, elle est égale à celle trouvée dans l'expérience II, $0^{gr},0304$.

Pendant la dissolution de la fonte grise dans l'acide

chlorhydrique, il est extrêmement probable que le silicium passe à l'état de silice. J'ai d'ailleurs constaté qu'en dissolvant dans cet acide du siliciure de fer, préparé en unissant directement le fer au silicium, on n'obtient que de la silice, en partie soluble et en partie insoluble; il est même douteux pour moi qu'il se dégage de l'hydrogène silicié, l'odeur alliacée du gaz pouvant provenir de carbures d'hydrogène, formés par le carbone existant dans le fer employé. S'il se fût trouvé du siliciure, ou du protoxyde de silicium, dans le résidu charbonneux analysé, le poids des substances dosées eut excédé celui de la matière soumise à la combustion, à cause de l'oxygène que le silicium aurait fixé. De ces recherches, il résulte :

1° Que, pendant la dissolution dans l'acide chlorhydrique d'un fer carburé, la totalité du carbone *combiné* au métal est éliminée, tandis que le carbone libre, le graphite reste mêlé aux substances insolubles dans l'acide;

2° Que, dans le résidu laissé par une fonte grise traitée par l'acide chlorhydrique, une partie du silicium qui était uni au fer se retrouve à l'état de silice, et que, par conséquent, il n'y a dans ce résidu ni silicium graphitoïde, ni protoxyde de silicium; que la silice dosée dans le même résidu ne représente pas tout le silicium contenu dans la fonte, par la raison qu'une partie de cette silice reste dans la liqueur acide;

3° Que, par le procédé fondé sur la différence de combustibilité du carbone combiné et du graphite, l'on dose avec une exactitude suffisante les deux espèces de carbone dans la matière charbonneuse obtenue par la réaction du bichlorure de mercure sur la fonte et l'acier.

MÉMOIRE SUR LA DÉTENTE DES GAZ;

PAR M. ACHILLE CAZIN.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 9 août 1869.

INTRODUCTION.

Lorsque l'unité de poids d'un gaz subit un changement quelconque, il existe à chaque instant, entre sa pression p, son poids spécifique ρ et sa température t, une relation déterminée,

$$(1) \qquad \varphi(p, \rho, t) = 0.$$

Telle est, par exemple, l'expression des lois de Mariotte et de Gay-Lussac combinées, lorsque certaines circonstances sont réalisées. Dans d'autres circonstances, la fonction est inconnue, et même il est difficile, dans l'état actuel de la science, d'établir pour chaque gaz une formule empirique qui puisse tenir lieu, dans les calculs numériques, de la véritable fonction. On peut pourtant le faire pour l'acide carbonique, grâce aux données expérimentales que l'on doit à M. Regnault.

La relation (1) s'applique à toute espèce de changement. Pour qu'un changement soit déterminé, il faut qu'on ait une autre relation particulière au mode de changement entre deux des trois quantités p, ρ, t, par exemple

$$(2) \qquad \psi(p, \rho) = 0.$$

En effet, il n'y a plus qu'une variable indépendante avec ces deux équations; par conséquent, on peut suivre exactement le changement de la masse gazeuse, en donnant diverses valeurs à cette variable, et calculant les deux autres.

La forme de la fonction (2) dépend du mode d'intro-

duction ou de soustraction de la chaleur pendant le changement. Ainsi, lorsque la chaleur est introduite en quantité équivalente au travail mécanique que le gaz produit, on sait aujourd'hui que la fonction (2) représente à peu près une ligne droite, pour l'air et les gaz permanents,

$$p = A\rho.$$

Dès lors, si l'on prend pour la formule (1)

$$p = B\rho(1 + \alpha t),$$

on conclut de là

$$t = \text{const.}$$

Ce mode de changement est donc bien déterminé.

Le cas qui doit faire l'objet de ce travail est celui où il n'y a ni introduction, ni soustraction de chaleur pendant le changement. Je me propose de rechercher la fonction (2) par l'expérience directe, en me servant d'une méthode que j'ai imaginée en 1862 [1], et que je n'ai pu appliquer à cette époque qu'entre $\frac{1}{2}$ et $1\frac{1}{2}$ atmosphère, faute d'appareils convenables. Ce travail est donc destiné à compléter celui de 1862.

Je vais la rappeler brièvement.

On trouve dans cette méthode l'application d'un procédé expérimental que Clément et Désormes ont imaginé pour chercher *la chaleur spécifique du vide,* et un procédé que je crois nouveau pour mesurer, à une époque déterminée, une grandeur qui varie rapidement.

D'après le procédé de Clément et Désormes, on mesure la pression p_1 du gaz contenu dans un réservoir; on l'ouvre pendant un instant très-court, pour que l'effet thermique des parois soit très-petit, ce qui amène le gaz à une pression connue p_2. Enfin, après la fermeture, les parois ré-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* t. LXVI; 1862.

tablissent la température initiale t_1, et on mesure la pression p_3.

On peut dès lors déduire de p_1 et t_1 le poids spécifique initial ρ_1, en se servant de la formule (1), et déduire aussi de p_3 et t_1 la quantité ρ_2 qui correspond à p_2 et à une température inconnue, puisque le poids spécifique ne change pas notablement dans le réservoir après sa fermeture.

Ce procédé a été employé de deux manières différentes par les physiciens; Gay-Lussac et Welter, Masson, et récemment M. Hirn, puis M. Dupré, faisaient échapper le gaz dans l'atmosphère; dès lors p_2 devait être la pression atmosphérique. Mais si la durée de l'ouverture du réservoir est trop courte, il est évident que p_2 peut prendre une valeur supérieure, inconnue d'ailleurs. Si cette durée est au contraire trop longue, l'action thermique des parois fait sortir une certaine quantité de gaz, et il y a introduction d'une quantité de chaleur que l'on ne peut évaluer. Ajoutons enfin que le gaz oscille de part et d'autre de l'orifice lorsque l'écoulement se fait sous un faible excès de pressoin, phénomène que j'ai observé pour la première fois en 1862, et on comprendra combien cette méthode est incertaine. Aussi les conclusions de ces divers auteurs sont loin d'être concordantes.

M. Wiessbach s'est contenté de suivre l'indication d'un manomètre adapté au réservoir pendant l'écoulement même, et de prendre pour p_2 l'expression marquée par ce manomètre au moment où il fermait le robinet de sortie du gaz. Il est évident qu'à cet instant la colonne de mercure du manomètre n'est pas en équilibre avec le gaz. Si la durée de l'ouverture est très-courte, inférieure à une seconde, cette colonne est en retard; quand elle s'arrête, la pression du gaz a déjà augmenté par l'action des parois, et elle remonte ensuite assez rapidement. Si la durée est assez

grande, la vitesse acquise peut abaisser la colonne de mercure au-dessous du point d'équilibre; si cette durée est plus grande encore, comme cela paraît avoir eu lieu dans les expériences récentes de MM. Tresca et Laboulaye sur l'air [1], l'effet des parois cesse d'être assez petit et la correction est très-incertaine.

Le procédé que j'ai ajouté à celui de Clément et Désormes permet de surmonter toutes ces difficultés.

Il y a une durée d'ouverture θ_1 pour laquelle l'écoulement est complet, soit du réservoir dans l'atmosphère, soit de ce réservoir dans un second réservoir, c'est-à-dire pour laquelle le gaz cesse de sortir en vertu d'un excès de pression. La pression a atteint à ce moment une valeur connue p_2; mais on ne connaît pas la durée θ_1. Il faut déterminer cette quantité, et appliquer aux observations faites avec cette durée le procédé de Clément et Désormes.

Pour cela, on mesure la durée θ de l'ouverture du robinet dans une série d'expériences où l'on fait varier cette durée, en laissant p_1 et p_2 constants : on mesure p_3, qui est alors une fonction de θ. Car, lorsque la durée de l'ouverture est plus petite que θ_1, il est naturel de penser que la pression du gaz est restée supérieure à p_2 pendant la détente; la pression finale p_3 est plus grande que si l'écoulement eût été complet de p_1 à p_2. Si, au contraire, $\theta > \theta_1$, l'action des parois a fait sortir du réservoir une certaine quantité de gaz, et p_3 est trop petit.

On construit une courbe ayant pour abscisses les durées d'ouverture θ et pour ordonnées les quantités $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$, ce qui dispense d'avoir p_1 et p_2 rigoureusement constants dans une même série d'expériences. Cette courbe se compose de deux branches différentes, dont l'une représente les expé-

---

[1] *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, janvier 1866.

riences où $\theta < \theta_1$ et l'autre celles où $\theta > \theta_1$. On obtient graphiquement l'intersection de ces deux branches, et l'on déduit de l'ordonnée de ce point la valeur de p_3 qu'on eût observée dans une expérience où la durée de l'ouverture eût été exactement θ_1.

Cette manière d'opérer peut être généralisée et constitue une nouvelle méthode expérimentale. Lorsque, dans un phénomène passager, une quantité passe à une époque inconnue par une valeur assignée à l'avance, et qu'on a besoin de déterminer à cet instant une fonction de cette quantité, si l'on peut mesurer à diverses époques connues cette fonction, on tracera une courbe ayant pour abscisses les temps observés, et pour ordonnées les valeurs correspondantes de cette fonction, et l'on cherchera à déterminer sur cette courbe la valeur de la fonction à l'époque considérée.

Ici la fonction est $y = \frac{p_3 - p}{p_1 - p}$ dépendant de la pression variable p. Il y a une époque inconnue θ_1 à laquelle $p = p_2$. Le tracé graphique présente un point singulier qui indique la valeur de y à l'époque θ_1.

J'ai appliqué cette méthode dans deux circonstances.

1° $p_1 - p_2$ est petit.

La fonction (2) peut toujours être mise sous la forme

$$\frac{dp}{d\rho} = m\frac{p}{\rho}, \tag{3}$$

m étant une fonction de p et ρ, que j'ai appelée *coefficient de détente*. On veut alors déterminer cette quantité à diverses pressions. Tel est l'objet de la première Partie.

2° $p_1 - p_2$ est grand.

On détermine alors directement les états d'une masse gazeuse p_1, ρ_1; p_2, ρ_2 au commencement et à la fin de la détente, en faisant varier soit p_1, soit p_2. Tel est l'objet de la deuxième Partie.

PREMIÈRE PARTIE.

DÉTERMINATION DIRECTE DU COEFFICIENT DE DÉTENTE JUSQU'A 5 ATMOSPHÈRES.

§ I. — *Description de l'appareil.*

L'appareil ne diffère de celui que j'ai décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique,* t. LXVI, que par les dimensions des réservoirs et par quelques modifications. Je le décrirai sommairement.

Deux réservoirs A et B sont réunis par un gros robinet de laiton, dont l'ouverture a un diamètre de 4 centimètres. Ils communiquent respectivement avec les deux branches d'un tube en U, contenant de l'huile, afin qu'on puisse mesurer de petites différences de pression entre les deux réservoirs. L'un d'eux est muni d'un manomètre à air libre, pouvant mesurer jusqu'à 10 atmosphères. Enfin, ils portent des tubulures auxquelles on adapte des tubes de plomb aboutissant à une pompe à gaz. On peut avec cette pompe puiser le gaz dans un des réservoirs et le refouler dans l'autre. Toutes ces communications peuvent être interceptées à volonté à l'aide de robinets, comme on peut le voir sur la figure qui accompagne le Mémoire cité.

On mesure la durée de l'ouverture du gros robinet, quand on opère une demi-révolution, à l'aide d'un circuit voltaïque, qui se ferme quand le robinet commence à être ouvert, et qui s'ouvre quand le robinet va être fermé. Voici la disposition que j'ai employée.

L'axe XX′ de la clef du gros robinet porte une virole de bois C sur laquelle est fixé un anneau de cuivre D présentant une partie élargie (*Pl. I, fig.* 1). Deux ressorts métalliques E, F, qui communiquent avec les rhéophores, s'appuient sur cette virole; l'un, F, touche toujours l'anneau de cuivre quand on tourne le robinet; l'autre, E, ne peut

toucher cet anneau que par la partie élargie, par conséquent pendant une fraction de tour déterminée. Cette fraction est celle que décrit le robinet depuis le moment où il s'ouvre jusqu'à celui où il se ferme.

Le circuit reste ainsi fermé tant que le gros robinet est ouvert; le courant traverse un électro-aimant dont l'armature porte un pinceau devant lequel se déroule une bande de papier : il marque donc sur ce papier l'instant où le robinet s'ouvre et celui où il se ferme. Il reste à mesurer le temps qui s'écoule entre ces deux instants. Pour cela, un second pinceau oscille devant la feuille de papier sous l'action d'un électro-aimant traversé par un courant discontinu, et il trace sur cette feuille une ligne sinueuse (*Pl. I, fig.* 2). La discontinuité est produite par un petit pendule qui porte un fil de platine touchant un bain de mercure à chaque oscillation. Le pendule et le mercure communiquent respectivement avec les rhéophores, de sorte que le circuit est fermé à chaque immersion du fil de platine dans le mercure. Dans mon appareil, la durée de l'oscillation était $0^s,316$, et les traces laissées sur le papier pendant chaque expérience présentaient l'aspect de la *fig.* 2. L'ouverture du robinet a une durée mesurée par la longueur mm', et, par suite, par le nombre des oscillations dont les fractions s'évaluent très-facilement. Cette disposition très-simple dispense de donner un mouvement uniforme à la bande de papier, et permet de mesurer exactement des millièmes de seconde.

Les expériences qui font l'objet de ce paragraphe ont été faites avec un réservoir A de $29^l,128$ en laiton et un réservoir B de 250 litres en tôle. La pompe à gaz était mise en mouvement par une machine à gaz du système Hugon, de la force de $\frac{1}{2}$ cheval-vapeur.

§ II. — *Description d'une série d'expériences.*

Le gaz contenu dans les réservoirs étant amené à la pression voulue p_2, on ferme le gros robinet; on fait passer un peu de gaz de l'un des réservoirs dans l'autre; puis on ferme les robinets du manomètre à air libre et ceux des tuyaux de conduite du gaz. Alors il n'y a plus de communication qu'entre le manomètre à huile et les réservoirs. On mesure la différence de pression h, qui était d'environ 60 centimètres d'huile. On met en mouvement le pendule compteur du temps et la bande de papier; puis on fait décrire un demi-tour au gros robinet. Une certaine quantité de gaz se précipite d'un réservoir dans l'autre pendant l'ouverture du robinet. Puis, après la fermeture, les parois rétablissent la température initiale, et une différence de pression h', due à l'effet thermique produit, s'établit entre les deux réservoirs; elle devient constante au bout de quatre minutes environ pour l'air, et six minutes pour l'acide carbonique. On la mesure sur le manomètre à huile. On relève sur la bande de papier les données qui servent à calculer la durée θ de l'ouverture, et l'expérience est terminée.

On répète plusieurs observations semblables en variant le temps θ, et la série ainsi obtenue permet de connaître la durée θ_1 de l'*écoulement complet* et la valeur de $\frac{h'}{h}$ qui correspond à cette durée, c'est-à-dire celle que l'on observerait si l'on fermait le robinet à l'instant précis où il y a égalité de pression de part et d'autre de l'orifice.

Pour cela, on construit la courbe ayant pour abscisses les valeurs de θ, et pour ordonnées les valeurs correspondantes de $\frac{h'}{h}$. La branche de courbe dont les abscisses sont inférieures à θ_1 a une autre forme que celle dont les abscisses sont supérieures, et l'on détermine aisément le point de raccordement de ces deux branches. Son abscisse est la va-

leur de θ_1, et son ordonnée est celle de $\frac{h'}{h}$ dont on a besoin.

On peut craindre que les deux réservoirs ne soient pas exactement à la même température. Pour remédier à cet inconvénient, j'établissais l'excès de pression alternativement dans chacun des réservoirs. Les valeurs observées de $\frac{h'}{h}$ étaient ainsi erronées en sens contraire. Si les courbes des $\frac{h'}{h}$ étaient les mêmes dans les deux cas, les points obtenus seraient alternativemant trop haut ou trop bas, et il serait très-aisé de tracer la ligne moyenne; mais il faudrait pour cela que les deux réservoirs fussent identiques : c'est ce qui avait lieu dans mes expériences de 1862. Dans les expériences actuelles, les deux courbes diffèrent notablement, comme on le voit très-nettement pour l'acide carbonique. On a dû multiplier les observations, afin d'avoir, autant que possible, des erreurs de sens contraire, suivant les époques du jour, et déterminer la valeur de $\frac{h'}{h}$ dont on a besoin sur chacune des deux courbes. Si ces deux valeurs sont les mêmes, c'est que les erreurs se sont compensées dans chaque série; sinon on prend la moyenne des deux valeurs trouvées.

§ III. — *Expériences sur l'air.*

Série I. (Pression ordinaire; température entre 18 et 21 degrés; excès de pression dans le réservoir A, mesuré par une colonne d'huile.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm 558	mm 154	0,276	s 0,202
593	163	0,275	0,216
599	167	0,279	0,231
507	139	0,274	0,458
496	136	0,274	0,614

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
474	126	0,266	0,920
527	139	0,263	1,070
512	136	0,265	1,078
533	135	0,253	1,486
602	154	0,255	1,579
528	135	0,252	1,684

Série II. (Mêmes circonstances; excès de pression dans le réservoir B.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
531	150	0,282	0,194
459	124	0,270	0,496
511	138	0,270	0,498
514	141	0,274	0,625
479	122	0,254	1,375
579	147	0,254	1,684
480	115	0,239	2,211
477	111	0,232	2,400

Si l'on trace sur du papier quadrillé les points qui représentent ces deux séries, on voit qu'ils s'écartent peu d'une ligne droite dont l'ordonnée $\frac{h'}{h}$ décroît de 0,28 à 0,24, tandis que l'abscisse θ croît de $0^s,2$ à deux secondes. Ainsi, l'effet de la paroi est à peu près le même dans les deux séries; il a pour effet de diminuer $\frac{h'}{h}$ de 0,022 en une seconde. Je n'ai pu diminuer assez la durée de l'ouverture, pour obtenir de grandes ordonnées; mais cela a peu d'importance ici, à cause du peu d'inclinaison de la ligne qui représente les expériences.

J'adopte, pour la durée θ_1 de l'écoulement complet, la valeur $0^s,2$, et pour $\frac{h'}{h}$ le nombre 0,280. Pour faire la cor-

rection des parois, j'admets que l'échauffement est le même pendant la détente et pendant la seconde suivante. Comme la température du gaz décroît pendant la détente, il est évident que l'échauffement par les parois croît peu à peu, et atteint sa plus grande valeur lorsque l'écoulement est complet. D'après cela, la correction que je fais ainsi donne une valeur trop forte. Cette correction s'élève à 0,005 pour la durée $\theta_1 = 0^s,2$, de sorte que le nombre $\frac{h'}{h} = 0,285$ est un peu trop grand. Mais l'incertitude ne porte que sur le chiffre des millièmes et n'est guère que de deux unités de cet ordre.

Nous avons ainsi les valeurs de p_2, h, h' qui conviennent à l'air, lorsqu'il subit une faible détente sans recevoir ni céder de la chaleur. Ces valeurs sont, d'après le nombre $\frac{h'}{h} = 0,285$, en colonnes de mercure :

$$p_2 = 760^{mm},$$
$$h = 37^{mm},$$
$$h' = 10^{mm},55.$$

Il s'agit de calculer le coefficient de détente.

Calcul du coefficient de détente. — Cette quantité a pour expression

$$m = \frac{dp}{d\rho}\,\frac{\rho}{p},$$

ρ étant le poids spécifique du gaz qui correspond à la pression p.

Les observations donnent des différences h, h' qui sont finies, et non des différentielles. On supposera m constant pendant la détente, ce qui peut être admis, vu la faiblesse de cette détente. Dès lors, on a

$$\frac{dp}{p} = m\frac{d\rho}{\rho},$$

et, en intégrant,

$$\log p = m \log\rho + \text{const.},$$

d'où

$$m = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log \rho_1 - \log \rho_2};$$

comme p_1 et p_3 diffèrent peu, nous pouvons prendre

$$\frac{p_1}{p_3} = \frac{\rho_1}{\rho_2};$$

donc

$$m = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}.$$

Il faut maintenant calculer p_1 et p_3.

Désignons par p'_1 la pression initiale dans le réservoir B, par p'_3 la pression finale dans le même réservoir; p_1 et p_3 se rapportent au réservoir A où se fait la compression; nous avons ainsi

$$h = p_1 - p'_1;$$
$$h' = p_3 - p'_3.$$

En désignant par A et B les capacités des réservoirs, on a, sans erreur appréciable,

$$A p_1 + B p'_1 = (A + B) p_2,$$
$$A p_3 + B p'_3 = (A + B) p_2;$$

on tire de ces quatre équations

$$p_1 = p_2 + h \frac{B}{A + B},$$

$$p_3 = p_2 + h' \frac{B}{A + B}.$$

Dans notre appareil, on avait

$$\frac{B}{A + B} = 0,947;$$

par suite, avec les données précédentes,

$$p_1 = 795^{\text{mm}},04,$$
$$p_3 = 769^{\text{mm}},99,$$

et enfin

$$m = 1,407.$$

Remarque. — Les équations qui précèdent montrent que

$$\frac{h'}{h} \doteq \frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2},$$

de sorte que les ordonnées des courbes prises pour les séries I et II sont bien celles qui ont été définies dans l'Introduction.

Je rappellerai que mes expériences de 1862 ont conduit à 1,41, avec un appareil différent. L'accord est satisfaisant, mais je crois ces anciennes expériences plus précises, parce que l'on a pu se mettre complétement à l'abri de l'inégalité de température des deux réservoirs, ce qui était impossible ici.

Série III. (Pression de 5 atmosphères; température, 20 degrés; excès de pression dans le réservoir A, mesuré en colonne d'huile.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
550	156	0,283	0,642
579	168	0,290	0,740
487	136	0,279	0,779
388	110	0,283	1,030
521	145	0,278	1,421
543	152	0,279	1,737
573	160	0,279	2,526
553	152	0,275	2,631

Série IV. (Mêmes circonstances; excès de pression dans le réservoir B.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
501	153	0,305	0,733
577	173	0,299	0,933
573	168	0,293	0,945

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
453	128	0,282	1,184
603	173	0,286	1,474
519	145	0,279	2,211
580	162	0,279	2,526

Les expériences de la série III se représentent par une droite moins inclinée que celles des deux premières séries. La diminution de $\frac{h'}{h}$ n'est plus que de 0,004 par seconde, tandis qu'elle était précédément de 0,022. Cette ligne est au-dessus de la précédente.

L'effet des parois est donc beaucoup moindre dans cette série que dans la série I, ce qui s'explique par la plus grande quantité de gaz qui se trouve comprimée, puisqu'elle est quintuplée. Cette observation prouve la sensibilité de l'appareil.

La nécessité de serrer le gros robinet pour le faire garder à ces fortes pressions m'a empêché d'avoir des durées d'ouverture inférieures à $0^s,642$. Il y a donc incertitude sur la durée de l'écoulement complet. Mais cela n'a pas d'inconvénient. En prenant le point de la droite qui a pour abscisse $\theta = 0^s,7$ et pour ordonnée $\frac{h'}{h} = 0,285$, on a une valeur trop faible. La correction est alors

$$0,004 \times 0,7 = 0,0028,$$

et l'on obtient pour la quantité cherchée, avec une erreur par excès,

$$\frac{h'}{h} = 0,288.$$

La série IV se représente par une courbe qui se relève beaucoup pour les valeurs de θ inférieures à $1^s,184$. Cela indique que la durée de l'écoulement est supérieure à une seconde, tandis qu'elle est bien moindre dans la série III.

Cela tient à ce que la capacité du réservoir comprimé est dix-sept fois plus grande dans la série IV que dans l'autre. Mais on voit les deux séries se confondre pour les durées plus grandes, de sorte que l'exactitude de la série III se trouve par là confirmée.

En suivant la méthode de calcul exposée plus haut, on trouve, comme résultat des 5 atmosphères,

$$p_2 = 3800^{mm},$$

$$\frac{h'}{h} = 0{,}288,$$

$$h = 37^{mm},$$

$$h' = 10^{mm},69,$$

$$p_1 = 3835^{mm},04,$$

$$p_2 = 3810^{mm},12,$$

et enfin

$$m = 1{,}407.$$

Ainsi, nous avons le même coefficient de détente que sous la pression ordinaire; l'erreur possible est inférieure à $\frac{1}{140}$.

J'ai fait plusieurs séries à 3 atmosphères, et ce résultat a été le même. Il m'a paru superflu de reproduire ces séries, qui n'ajoutent rien à ce qui précède.

§ IV. — *Expériences sur l'acide carbonique.*

SÉRIE V. (Pression ordinaire; température entre 19 et 24 degrés; excès de pression dans le réservoir A.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
	mm		s
581	136	0,234	0,220
622	145	0,233	0,248
527	124	0,235	0,342
533	124	0,232	0,407
532	125	0,234	0,531

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
517	120	0,232	0,736
592	136	0,228	0,884
530	119	0,226	0,947
554	125	0,225	1,068
480	107	0,222	1,400
528	117	0,221	1,579
539	118	0,219	1,579
537	116	0,216	2,211

Série VI. (Mêmes circonstances; excès de pression dans le réservoir B.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
559	148	0,265	0,181
571	130	0,227	0,227
569	132	0,232	0,264
582	134	0,230	0,406
559	128	0,229	0,463
527	123	0,233	0,486
624	140	0,224	0,947
581	134	0,230	1,094
552	123	0,222	1,263
558	121	0,217	1,453
569	119	0,209	1,895
556	118	0,211	1,895
543	115	0,211	1,895
581	114	0,196	3,474

Les points qui représentent les séries V et VI s'écartent peu d'une droite, pour laquelle $\frac{h'}{h}$ diminue de 0,012 pendant une seconde : c'est un nombre deux fois plus petit que pour l'air. Ainsi, l'action des parois est beaucoup moins rapide avec le gaz acide carbonique qu'avec l'air. Et, en effet, le gaz est moins conducteur et moins mobile que l'air.

Il y a incertitude sur la position du point qui représente l'écoulement complet, car la série VI indique l'état oscillatoire que j'ai observé pour la première fois en 1862, dans des circonstances où il était beaucoup plus manifeste : les réservoirs A et B avaient alors chacun 60 litres de capacité, et l'excès de pression était de 15 millimètres de mercure seulement. En prenant la valeur $\frac{h'}{h} = 0,230$, qui correspond à $\theta = 0^s,50$, et faisant la correction de la paroi comme précédemment, on aurait 0,236. Mais il y a une correction très-importante à faire.

Dans ces deux séries il y avait 10 pour 100 d'air mêlé au gaz. J'ai montré, en 1862, comment on doit faire dans ce cas. Dans les mêmes circonstances, nous avons trouvé pour l'air seul $\frac{h'}{h} = 0,285$. Il faut appliquer la loi des mélanges :

$$0,10 \times 0,285 + 0,90 . x = 0,236;$$

d'où

$$x = 0,230 = \frac{h'}{h}.$$

Ce nombre est certainement trop fort, à cause du mode de correction relatif à la paroi.

Nous avons ainsi

$$p_2 = 760^{mm},$$
$$h = 37^{mm},$$
$$h' = 8^{mm},51.$$

Les formules du § III donnent ensuite

$$p_1 = 795^{mm},04,$$
$$p_3 = 768^{mm},06,$$

et enfin

$$m = 1,305.$$

Mes expériences de 1862 ont donné 1,291. Je les crois plus exactes, mais l'accord est satisfaisant, si l'on a égard

aux différences de proportion que présentent les appareils qui ont fourni ces deux nombres. Les expériences que je décris aujourd'hui ont été faites avec un appareil disposé pour les grandes détentes et les fortes pressions, mais il vaut mieux avoir un appareil de petite dimension quand on opère à la pression ordinaire.

Série VII. (Pression de $4^{atm},5$; température entre 17 et 26 degrés; excès de pression dans le réservoir A.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
510	140,5	0,275	0,250
528	129,5	0,245	0,294
462	106,5	0,230	0,311
503	121	0,240	0,356
559	125	0,223	0,424
511	124	0,242	0,538
453	111	0,245	0,540
543	142	0,261	0,560
564	149	0,264	0,729
494	120	0,243	0,843
606	134	0,221	0,855
617	148	0,239	0,861
548	132,5	0,241	0,971
609	154	0,252	1,027
492	119	0,241	1,055
586	140	0,239	1,110
453	103	0,227	1,119
548	121	0,220	1,200
531	122	0,229	1,217
542	130	0,239	1,385
560	130,5	0,233	1,421
517	118	0,228	1,468
504	116,5	0,231	1,494
551	120	0,217	1,674
445	100	0,224	1,895
552	123	0,222	2,211

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
582	125	0,215	2,211
513	112	0,218	2,463
618	132	0,213	2,684
486	100	0,206	3,316
649	136	0,209	4,737

Série VIII. (Mêmes circonstances; excès de pression dans le réservoir B.)

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
654	180,5	0,276	0,235
651	176	0,270	0,269
552	160	0,282	0,273
579	144,5	0,249	0,334
617	163	0,264	0,336
583	147	0,252	0,381
562	148	0,263	0,418
525	136	0,259	0,515
534	138,5	0,259	0,552
489	122,5	0,248	0,557
601	150	0,249	0,569
517	129	0,249	0,635
529	124	0,234	0,800
552	121	0,219	0,850
583	138	0,236	0,991
562	130	0,231	1,000
490	123	0,251	1,011
578	150	0,259	1,037
523	125	0,239	1,105
483	117,5	0,243	1,105
595	145	0,243	1,263
588	143	0,243	1,291
522	124	0,237	1,321
511	116	0,227	1,448
442	100	0,225	1,579
506	118	0,233	1,662

h	h'	$\frac{h'}{h}$	θ
mm	mm		s
459	108,5	0,236	1,737
501	112	0,223	1,895
553	129	0,233	2,053
511	115	0,225	2,368
638	144	0,225	2,500
647	146	0,225	2,526
559	124	0,221	2,526
583	129	0,221	2,842
545	119	0,218	2,842
609	130	0,213	3,158
531	113	0,212	3,158
559	118,5	0,212	4,011

La série VII comprend trente et une expériences faites sous la pression moyenne de $4\frac{1}{2}$ atmosphères; on a représenté la courbe sur la *fig.* 3 à cause de sa forme remarquable. Elle est sinueuse jusqu'à l'abscisse $1^s,7$. Trois sinuosités sont nettement indiquées, de sorte que le gaz s'est précipité du petit réservoir A dans le grand réservoir B en effectuant au moins trois oscillations avant que l'égalité de pression ait été établie de part et d'autre de l'orifice. A partir de $1^s,7$ la courbe est une ligne droite sur laquelle $\frac{h'}{h}$ diminue de 0,006 par seconde. L'ordonnée $\frac{h'}{h}$ a pour valeur 0,220, pour l'abscisse $1^s,7$. La correction des parois pour cette durée est 0,010, ce qui donnerait pour limite supérieure $\frac{h'}{h} = 0,230$.

Il faut maintenant tenir compte de 2 pour 100 d'air; on pose, d'après la série III,

$$0,02 \times 0,288 + 0,98 . x = 0,230,$$

d'où

$$x = 0,228 = \frac{h'}{h}.$$

D'après cela, on a

$$h = 37^{mm},$$
$$h' = 8^{mm},43,$$
$$p_2 = 3420^{mm},$$
$$p_1 = 3455^{mm},04,$$
$$p_3 = 3427^{mm},98,$$

et enfin

$$m = 1,296.$$

La série VIII, comprenant trente-huit expériences, présente quatre sinuosités bien marquées jusqu'à l'abscisse $2^s,50$. Puis la ligne devient droite avec une diminution de 0,004 par seconde pour $\frac{h'}{h}$. C'est à partir de 0,221 que l'ordonnée suit une ligne droite. Cette série confirme complétement la précédente.

Nous concluons donc de ces deux séries, embrassant soixante-neuf expériences, que le coefficient de détente de l'acide carbonique reste constant de 1 à 5 atmosphères, ou plutôt que la variation ne dépasse pas $\frac{1}{130}$ de la valeur moyenne, si l'on ne regarde comme exacts que les deux premiers chiffres décimaux.

DEUXIÈME PARTIE.

OBSERVATION DE LA DÉTENTE DE 9 A 1 ATMOSPHÈRES.

§ I. — *Modifications de l'appareil et description d'une série d'expériences.*

La pression p_1 est toujours voisine de 9 atmosphères à chaque expérience; la pression p_2 varie de 1 à 5 atmosphères. Une série comprend toutes les expériences où p_1 et p_2 sont restés à peu près les mêmes.

L'appareil décrit précédemment a subi quelques modifications. Le réservoir A ($29^{lit},128$) est muni d'un mano-

mètre à air libre à mercure, allant à 10 atmosphères environ. Pour mesurer les hauteurs de mercure, j'ai employé une forte règle de cuivre de $3^m,50$ de hauteur, divisée en millimètres, et munie de deux curseurs avec verniers pour affleurer les niveaux du mercure. Cette règle pouvait être fixée verticalement, le long d'un fil à plomb, à côté du tube manométrique, soit en bas, soit en haut du manomètre. Une autre règle de bois appliquée contre le tube de verre s'étendait dans toute la longueur.

Il était facile de construire une Table faisant connaître la hauteur verticale de chaque point de la règle de bois au-dessus d'un repère tracé sur le verre au bas du manomètre. Pour cela, on plaçait d'abord la règle de cuivre au bas de l'appareil, et l'on amenait le curseur inférieur en face du repère, tandis que le curseur supérieur occupait diverses positions sur la règle de bois. On mesurait ainsi sur la règle de cuivre les diverses hauteurs; pour les hauteurs plus grandes, on se servait d'un repère tracé sur le tube de verre à une hauteur de $3^m,20$ environ; on déterminait la hauteur de ce repère au-dessus du premier à l'aide de la règle de cuivre; puis on portait la règle en haut, et l'on observait la division correspondant au repère. On pouvait donc mesurer sur la règle de cuivre les hauteurs au-dessus de ce repère, et, en ajoutant la distance connue des deux repères, on avait la hauteur totale au-dessus du repère inférieur.

Dans les séries où p_2 était inférieur à 4 atmosphères, la règle de cuivre était en bas; elle donnait immédiatement p_2 et p_3, ses curseurs étant respectivement devant chacun des niveaux du mercure; quant à p_1, on l'évaluait avec la règle de bois. Dans les autres séries, la règle de cuivre était en haut; elle donnait les positions des niveaux supérieurs correspondant à p_1, p_2, p_3; quant au niveau inférieur, on déterminait sa hauteur au-dessus du repère voisin à l'aide du cathétomètre.

La graduation de la règle de cuivre a été vérifiée au cathétomètre lorsqu'elle était fixée au bas de l'appareil.

Le tube inférieur du manomètre était en outre gradué en parties d'égale capacité, afin qu'on pût mesurer le volume du gaz contenu dans ce tube et dans le tube de communication avec le réservoir A.

Les réservoirs A ($29^{\text{lit}},128$) et B (520 litres) contenant le gaz à une pression déterminée, comprise entre 1 et 5 atmosphères, on met en mouvement la pompe à gaz à l'aide du moteur Hugon ; elle puise une certaine quantité de gaz dans le réservoir B et le refoule dans le réservoir A, jusqu'à ce que la pression ait atteint une valeur assignée p_1, voisine de 9 atmosphères. Après avoir mesuré p_1, on ferme le manomètre, on fait faire un demi-tour au gros robinet qui sépare les deux réservoirs, et l'on mesure la durée θ de l'ouverture par le procédé décrit dans le § I. Après quelques minutes on rouvre le manomètre : le gaz qui s'y trouvait à la pression p_1 se répand en partie dans le réservoir A, et quand l'équilibre est rétabli on mesure la pression. Comme on a eu soin de mesurer les volumes du gaz contenu dans le manomètre et le tube de communication, et qu'on connaît le volume du réservoir A, on calcule la pression p_3 qui existait dans ce réservoir, après la fermeture du gros robinet, lorsque les parois avaient rétabli la température initiale. Il suffit de prendre la loi de Mariotte pour cette petite correction. Enfin, on ouvre le gros robinet, et l'on observe la pression. Une petite correction analogue à la précédente permet de tenir compte du gaz renfermé dans le manomètre ; pour cela, il faut ajouter aux données précédentes le volume que ce gaz occupe en dernier lieu et la capacité du réservoir B. On obtient ainsi la pression p_2.

Cette pression est presque exactement celle que possède le gaz du réservoir A après l'écoulement complet, c'est-à-dire celle qu'il eût acquise si l'on avait fermé le gros robinet au moment précis où la détente cessait. Les phéno-

mènes que j'ai décrits dans mon Mémoire *sur le travail intérieur dans les gaz* [1] se produisent bien ici, et l'on avait à craindre une diminution momentanée de pression, à la fin de la détente, dont il eût fallu tenir compte si elle eût été notable. J'ai donc mesuré cette dépression, en suivant la marche décrite dans ce Mémoire; mais je n'ai jamais trouvé une dépression supérieure à 5 centimètres d'huile, dans le cas où la pression p_2 diffère peu de la pression atmosphérique; cet effet correspond à 3 millimètres de mercure environ; c'est donc $\frac{4}{1000}$ de la valeur de p_2; ce cas est le plus défavorable, car la dépression est d'autant plus faible que p_2 est plus grand et que $p_1 - p_2$ est plus petit; j'ai démontré, dans le Mémoire cité, qu'il est dû à ce que les molécules du gaz ne perdent pas instantanément leurs vitesses en arrivant dans le réservoir B; elles les perdent d'autant plus vite que la masse de gaz primitivement en repos dans ce réservoir est plus considérable. Il m'a donc paru inutile de faire subir aucune correction de ce genre aux valeurs de p_2.

Ainsi l'observation directe nous donne : la pression initiale p_1 d'une certaine quantité de gaz à la température extérieure; la pression p_3 que possède cette masse, après la détente, lorsqu'elle a repris la température initiale; la durée θ de l'ouverture du robinet, enfin la pression p_2 que cette masse eût possédée à la fin de la détente si celle-ci eût été complète.

Ayant un certain nombre d'expériences du même genre, faites avec les mêmes valeurs de p_1 et p_2, mais avec des durées d'ouverture θ différentes, on cherche par la méthode graphique déjà décrite quelle est la durée de l'écoulement complet et, par suite, quelle est la pression finale p_3 que prendrait le gaz si, partant de la pression p_1, il atteignait exactement la pression p_2 au moment de la fermeture.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 5 (janvier 1870).

Pour cela, on construit la courbe ayant pour abscisses les diverses valeurs de θ et pour ordonnées les valeurs correspondantes de $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$. La *fig.* 4 donne une courbe ainsi obtenue; elle ne présente pas de sinuosités; il n'y a donc pas d'oscillation à l'orifice. Il est évident que si θ croît en restant inférieure à la durée de l'écoulement complet, p_3 décroît très-rapidement, et que, θ devenant supérieure à cette durée, p_3 décroît suivant une autre loi. Dans le premier cas, on n'a pas laissé sortir du réservoir A tout le gaz qui pouvait s'écouler; dans le deuxième cas, les parois ayant réchauffé le gaz resté en A et refroidi le gaz entré en B, il est sorti un peu de gaz par suite de ces influences. Cet effet des parois est lent, et, par suite, la courbe s'abaisse lentement à partir du point qui correspond à l'écoulement complet.

Il est aisé de fixer ce point, puisqu'il est l'intersection de deux branches de courbe qui suivent des lois différentes. La *fig.* 3 conduit ainsi à prendre, pour l'écoulement complet,

$$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2} = 0,192 \quad \text{et} \quad \theta = 0^s,22.$$

§ II. — *Degré d'exactitude de cette méthode.*

Afin de fixer l'approximation que l'on peut atteindre, j'ai fait quelques séries d'expériences sur l'air, avec les mêmes valeurs de p_1 et p_2, mais avec des appareils différents et à des époques assez éloignées. Les tableaux qui suivent renferment les données de l'observation [1] :

---

[1] Dans tous les tableaux de ce Mémoire, les hauteurs de mercure ont été corrigées de la capillarité, mais elles n'ont pas été réduites à zéro parce qu'on n'a besoin que de leurs rapports; les gaz ont toujours été desséchés convenablement.

Série IX. (Juillet 1868; A, cylindre de zinc de 30 litres; B, bonbonne de verre de $57^{lit},365$; température, 22 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
1628,6	1095,92	748,32	0,394	0,18
1619,6	1023,04	748,24	0,315	0,21
1615,6	905,14	751,42	0,178	0,37
1624,2	890,96	746,88	0,164	0,79
1615,4	879,13	745,62	0,153	1,17
1611,9	861,12	745,08	0,133	2,00

Série X. (Février 1869; A, cylindre de laiton de $29^{lit},128$, poli intérieurement; B, bonbonne de verre de $60^{lit},617$; température comprise entre 13 et 15 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		
1639,7	1104,84	708,88	0,425	très-petite
1663,2	997,06	734,10	0,283	$0^s,211$
1667,8	936,62	750,32	0,203	0,216
1656,8	915,90	722,22	0,207	0,219
1665,6	924,12	733,84	0,204	0,230
1655,7	919,60	746,14	0,190	0,243
1656,3	898,56	719,72	0,190	0,253
1676,6	907,80	736,52	0,182	0,345
1649,0	892,68	726,72	0,179	0,379
1660,4	923,08	765,14	0,176	0,491
1646,0	858,80	693,30	0,173	0,498
1657,6	893,22	730,12	0,175	0,522
1671,8	906,68	748,50	0,171	0,546
1661,3	873,68	718,76	0,164	0,765
1643,5	842,24	704,84	0,146	1,500

Les points de ces deux séries sont sur la même courbe (*fig.* 4), avec une erreur absolue qui ne dépasse pas 0,002 pour les ordonnées. Le point M peut être regardé comme déterminé, avec une erreur relative de $\frac{1}{100}$ environ, puisqu'on prend 0,192 avec une erreur possible de 0,002. Ces deux séries conduisent à ce résultat important, que l'in-

fluence de la nature des parois du réservoir A est négligeable, puisque dans la série IX on avait un cylindre de zinc, à surface rugueuse, et dans la série X on avait un cylindre de même forme et de même dimension, mais construit en laiton, poli intérieurement avec soin. Ce cylindre a servi dans les expériences principales que je vais décrire; la série X a été effectuée avec ce cylindre neuf, avant qu'il fût dépoli par l'usage.

§ III. — *Influence de la dimension des réservoirs.*

La forme des courbes dépend des réservoirs que l'on emploie, car les parois du réservoir B enlèvent de la chaleur au gaz, et celles du réservoir A en fournissent; les deux actions contribuent à faire sortir du gaz du réservoir A après que la détente a cessé. Il est évident que l'influence du réservoir B doit être d'autant plus faible que ses dimensions sont plus considérables, toutes choses égales d'ailleurs, puisque l'échauffement par compression diminue quand ces dimensions augmentent. Cette influence disparaît si la capacité du réservoir B était infinie; c'est le cas où la détente s'opère dans l'atmosphère. Par suite, la branche inférieure Mx (*fig.* 4) doit s'abaisser moins rapidement avec le réservoir de 520 litres qu'avec la bonbonne de 60 litres, et encore moins rapidement si l'on supprime complétement le réservoir B. C'est en effet ce que j'ai observé; mais les différences ne sont pas très-grandes et n'altèrent pas l'ordonnée du point M dont on a besoin.

L'influence du réservoir A sur la branche Mx doit être d'autant plus manifeste que ses dimensions sont plus petites par rapport à celles du réservoir B, mais elle s'exerce surtout sur la branche supérieure My, puisque la durée de l'écoulement complet dépend de ce réservoir.

Il importait de chercher si la valeur de l'ordonnée du point M était soumise à toutes ces influences. Voici deux séries qui répondent à cette question; elles ont été faites

dans des conditions très-diverses ; la première, au laboratoire du lycée de Versailles, avec des réservoirs de $8^{lit},923$ et $60^{lit},617$; la seconde, à l'Observatoire de Paris avec des réservoirs de $29^{lit},128$ et 520 litres.

SÉRIE XI. (Juin 1868; A, cylindre de cuivre de $8^{lit},923$; B, bonbone de verre de $60^{lit},617$; températ. entre 24 et 26 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
3846,4	1152,37	735,51	0,134	0,16
3854,9	1119,71	728,75	0,125	0,18
3837,9	1124,21	737,43	0,124	0,20
3855,8	1135,96	747,96	0,124	0,20
3837,5	1129,04	745,92	0,124	0,23
3849,7	1128,01	759,81	0,119	0,29
3862,5	1122,38	751,12	0,119	0,34
3744,4	1086,01	738,41	0,115	0,40
3806,4	1087,56	753,00	0,109	0,74
3863,3	1070,40	749,28	0,103	0,98
3863,0	1077,79	749,59	0,105	0,99
3868,7	978,82	748,22	0,073	2,59
3869,7	928,44	751,64	0,056	3,86

SÉRIE XII. (Mars 1869; A, cylindre de laiton de $29^{lit},128$; B cylindre de tôle de 520 litres; températ. entre 10 et 13 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
3786,7	2088,35	770,38	0,436	0,243
3792,0	1430,65	764,30	0,220	0,423
3770,2	1325,20	747,23	0,191	0,448
3774,5	1210,85	744,04	0,154	0,533
3796,8	1157,25	763,56	0,129	0,567
3795,2	1166,10	772,28	0,130	0,568
3788,3	1150,10	722,40	0,139	0,589
3789,3	1163,75	770,70	0,130	0,619
3800,3	1152,45	764,94	0,127	0,698
3753,9	1117,85	744,23	0,124	0,753
3784,5	1130,35	747,35	0,126	0,824
3780,5	1070,60	753,36	0,104	1,991,

En traçant les courbes de ces deux séries, on voit immédiatement que la durée de l'écoulement est de $0^s,17$ dans la série XI et de $0^s,58$ dans la série XII. Le rapport de ces durées est 3,4, tandis que le rapport des dimensions des réservoirs A est 3,3. Ainsi, la durée de l'écoulement complet est à peu près proportionnelle à la capacité du réservoir, d'où sort le gaz, dans les mêmes circonstances.

On voit, en second lieu, que les branches inférieures des courbes sont sensiblement parallèles et presque droites; d'où l'on conclut que l'effet des parois est à peu près le même dans les deux séries, à savoir : une diminution de l'ordonnée dont la valeur est 0,02 par seconde.

On peut expliquer ce résultat par les considérations suivantes. C'est le réservoir A qui exerce le plus d'influence, parce que le refroidissement du gaz qui se détend est beaucoup plus grand que l'échauffement de celui qui est comprimé. En triplant le volume du réservoir A on triple la quantité de gaz qui se détend; à égalité de surface, l'influence des parois devrait être beaucoup moindre; la branche inférieure de la courbe devrait être moins inclinée. Mais si l'on augmente la surface qui rayonne la chaleur vers le gaz, on doit augmenter le réchauffement, et il peut arriver que les deux modifications se compensent. Or, justement le cylindre de la série XII avait à peu près la même section que celui de la série XI, de sorte que sa surface se trouvait à peu près triple de celle de l'autre; de là, une compensation.

L'ordonnée du point M est 0,130 dans la série XII et 0,127 dans la série XI. La différence n'est donc pas très-grande, et nous en trouvons même l'explication. La série X nous a donné $\frac{h'}{h} = 0,192$ lorsque $p_1 = 1650^{mm}$; en comparant ces nombres à ceux de la série XII, on voit que $\frac{h'}{h}$ diminue de 0,0003 quand p_1 augmente de 10 millimètres.

Or la valeur de p_1 de la série XI excède celle de la série XII de 80 millimètres environ; pour réduire la série XI aux mêmes circonstances que la série XII, il faut donc diminuer p_1 de 80 millimètres, ce qui augmente $\frac{h'}{h}$ de 0,0024, en admettant la proportionnalité; on aurait ainsi

$$\frac{h'}{h} = 0,1294.$$

On admettra donc sans peine la concordance de ces deux séries. On peut remarquer que la branche supérieure de la courbe de la série XI est à peine indiquée; c'est que je ne pouvais diminuer la durée de l'ouverture au-dessous de $0^s,16$, parce qu'il fallait serrer le gros robinet, afin de maintenir entre les deux réservoirs une différence de pression de 4 atmosphères.

Il convient donc de faire les expériences de ce genre avec un réservoir assez grand pour que la durée de l'ouverture puisse varier entre des limites assez étendues. D'un autre côté, il faut que la durée de l'écoulement complet ne soit pas trop grande, afin que l'influence des parois soit diminuée le plus possible. Le cylindre de laiton de $29^{lit},128$ m'a paru très-convenable pour les expériences définitives.

§ IV. — *Détente de l'air.*

Série XIII. (Mars 1869; température de 9 à 10 desgrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6477,1	4728,9	4235,6	0,220	0,149
6477,7	4747,6	4276,3	0,214	0,156
6404,7	4513,3	4002,4	0,212	0,247
6448,1	4557,6	4045,2	0,213	0,249
6512,1	4794,7	4329,4	0,213	0,298
6501,8	4798,3	4335,3	0,213	0,311
6553,9	4812,7	4338,9	0,213	0,523
6448,4	4565,8	4060,7	0,211	0,559

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6471,6	4789,6	4333,2	0,213	0,602
6485,3	4537,1	4016,2	0,211	0,618
6547,0	4817,5	4347,5	0,214	0,631
6524,0	4803,2	4333,7	0,214	0,659
6585,4	4588,6	4070,8	0,206	1,184
6476,9	4803,7	4364,2	0,208	1,292
6545,5	4822,4	4370,7	0,208	1,459
6048,3	4473,8	4062,1	0,207	1,611

Série XIV. (Mars 1869; température de 8 à 11 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6490,4	4004,1	3011,3	0,285	0,175
6523,1	4010,5	3041,6	0,278	0,175
6562,2	3686,5	2996,3	0,193	0,235
6566,3	3611,8	2932,3	0,187	0,372
6549,9	3624,3	2940,8	0,189	0,448
6557,2	3611,0	2935,0	0,187	0,473
6583,3	3726,1	3052,9	0,191	0,519
6517,5	3699,9	3034,7	0,191	0,602
6587,5	3723,0	3060,2	0,188	0,631
6546,5	3608,5	2951,7	0,183	1,112
6614,9	3727,7	3066,7	0,186	1,230
6545,7	3614,2	2958,8	0,183	1,753

Série XV. (Mars 1869; température de 8 à 12 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6542,2	4066,2	2171,0	0,433	0,230
6596,5	3343,2	2216,2	0,257	0,260
6615,8	3274,1	2204,1	0,243	0,272
6540,3	2992,8	2139,5	0,194	0,353
6550,1	2965,1	2187,8	0,178	0,364
6563,1	2957,8	2195,3	0,175	0,410
6574,9	2888,6	2146,5	0,167	0,458
6562,8	2939,5	2199,6	0,169	0,471

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6565,7	2897,8	2163,5	0,166	0,486
6558,3	2908,7	2179,0	0,166	0,556
6561,6	2868,1	2150,5	0,162	0,762
6568,5	2866,6	2156,1	0,161	0,860
6538,6	2887,0	2194,9	0,159	1,263
6567,9	2881,8	2182,6	0,159	1,603

Série XVI. (Mars et avril 1869; température de 8 à 11 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6643,9	3498,5	1450,0	0,394	0,279
6589,7	2633,5	1406,8	0,236	0,350
6615,5	2512,9	1442,8	0,206	0,379
6560,4	2209,4	1439,6	0,150	0,500
6565,7	2200,7	1493,9	0,139	0,642
6602,9	2155,3	1446,2	0,138	0,645
6605,7	2121,2	1417,8	0,136	0,723
6613,1	2118,3	1412,5	0,136	0,725
6612,5	2136,4	1434,5	0,136	0,850
6580,8	2131,8	1438,2	0,135	1,041
6620,9	2064,6	1426,6	0,123	1,902

Série XVII. (Avril 1869; température de 11 à 14 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6669,0	1808,3	781,4	0,174	0,523
6587,3	1484,6	780,0	0,121	0,615
6562,9	1376,8	748,4	0,108	0,720
6584,8	1332,7	765,4	0,097	0,837
6597,9	1317,5	779,3	0,092	0,924
6500,9	1305,3	753,1	0,096	0,947
6528,7	1274,0	777,0	0,086	1,298

Les courbes rassemblées sur la *fig.* 5 représentent ces cinq séries. Les branches inférieures sont des lignes droites, d'autant moins inclinées que la pression p_2 est plus grande : c'est parce que la quantité de gaz qui reste dans le réser-

voir A après la détente augmente avec p_2 et que le refroidissement diminue; l'effet des parois diminue donc, quand p_2 augmente.

Les coordonnées du point qui correspond à l'écoulement complet sont respectivement :

	θ	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$
	s	
Série XIII	0,15	0,216
« XIV	0,23	0,192
« XV	0,41	0,168
« XVI	0,54	0,140
« XVII	0,72	0,100

Nous allons calculer les états de l'air qui se trouvait dans le réservoir A, au commencement et à la fin de la détente, dans chacune de ces séries. Nous adopterons la valeur constante $p_1 = 6576$, valeur moyenne de p_1 dans la série XVII, dont on s'est toujours très-peu écarté dans chaque expérience. Nous donnerons à p_2 les valeurs moyennes employées dans chaque série, et nous calculerons p_3 d'après les valeurs de $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$ qui sont dans le tableau précédent. Les nombres sont inscrits dans la colonne (2) du tableau I.

Tableau I (Air).

$p_1 = 6^{m},5760,$

$\rho_1 = 6^{m},61302.$

SÉRIE.	p_2 (1)	p_3 (2)	ρ_2 (observé). (3)	ρ' (corrigé). (4)	ρ'' (5)	$\rho'' - \rho'$ (6)
	m	m				
XIII..	4,219	4,7280	4,74641	4,74861	4,82721	0,07860
XIV..	2,998	3,6850	3,69553	3,70043	3,78846	0,08803
XV...	2,173	2,9127	2,91871	2,93288	3,00548	0,06260
XVI..	1,437	2,1565	2,15923	2,18513	2,24883	0,06370
XVII..	0,769	1,3497	1,35022	1,40146	1,44338	0,04192

Nous pouvons maintenant déterminer le poids spécifique initial ρ_1, qui correspond à p_1, et le poids spécifique ρ_2, qui correspond à p_2.

Les valeurs de p_1, p_2, p_3 que nous possédons sont relatives à l'écoulement complet; c'est comme si nous avions fermé le gros robinet au moment précis où le gaz possédait, dans le réservoir A, la pression p_2 et le poids spécifique ρ_2. On admettra qu'à partir de cet instant, le volume du réservoir restait invariable, jusqu'à ce que la température initiale fût rétablie, et que la pression fût devenue p_3; car les changements de température et de pression subis par les parois ne peuvent avoir d'influence appréciable sur le volume du réservoir pendant cette phase de l'expérience. Dès lors, le poids spécifique ρ_2 est le même que celui du gaz qui se trouve renfermé dans le réservoir A, sous la pression p_3, à la température ordinaire.

La question est ainsi ramenée au calcul du poids spécifique ρ, d'après la pression p, à la température ordinaire. Elle se résout à l'aide d'une formule empirique

$$(1) \qquad \rho = \rho_0 p [1 + A(p-1) - B(p-1)^2],$$

dans laquelle ρ_0 désigne le poids spécifique du gaz, sous la pression de 1 mètre de mercure, à la température considérée.

J'ai calculé les constantes A et B d'après les données suivantes, prises dans le Mémoire de M. Regnault sur la compressibilité des gaz [1] :

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 8, \qquad p = 7^{m},945696;$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 16, \qquad p = 15^{m},804480.$$

J'ai trouvé ainsi

$$\log A = \bar{3},0472780,$$
$$\log B = \bar{5},2758952.$$

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXI, p. 423.

On déduit de cette formule les valeurs suivantes de $\frac{\rho}{\rho_0}$ qui sont relatives à p_1 et aux cinq valeurs de p_3 de mes expériences :

p	$\frac{\rho}{\rho_0}$
m 6,5760	6,61302
4,7280	4,74641
3,6850	3,69553
2,9127	2,91871
2,1565	2,15923
1,3497	1,35022

Les cinq dernières valeurs de $\frac{\rho}{\rho_0}$ ont été prises pour les valeurs de ρ_2 dont nous avons besoin; elles sont reproduites dans la colonne (3) du tableau I. Ce n'est donc pas la valeur absolue de ρ_2 qui est calculée, mais la valeur proportionnelle qui lui convient, quand on prend $\rho_1 = 6{,}61302$. On évite par là la réduction des diverses expériences à la même température; ce qui est certainement permis, puisque $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ ne varie pas quand la température change de quelques degrés.

Si l'on voulait les valeurs absolues de ρ_1 et ρ_2, il n'y aurait qu'à multiplier les nombres précédents par la valeur de ρ_0, qui est pour l'air, à la température zéro, 0,0017013. C'est le poids en kilogrammes de 1 mètre cube d'air à zéro, sous la pression de 1 mètre de mercure. Pour avoir cette quantité à une température t, quelconque, on n'a qu'à diviser le nombre précédent par $1 + 0{,}003665.t$.

Examinons si ces résultats satisfont à la formule usitée de Laplace et de Poisson

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^m.$$

Voici les valeurs de

$$m = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log \rho_1 - \log \rho_2},$$

d'après les colonnes (1) et (3) du tableau I et les valeurs adoptées pour p_1 et ρ_1 :

Série XIII...........	1,3313
» XIV...........	1,3498
» XV...........	1,3538
» XVI...........	1,3588
» XVII...........	1,3507

Ainsi, à mesure que p_2 diminue, m croît, atteint un maximum, puis décroît de nouveau; mais la variation est faible; elle s'élève à $\frac{1}{68}$ de la valeur moyenne.

La méthode employée ici permet de regarder comme exact le chiffre des centièmes, de sorte que la variabilité de m est bien certaine. D'ailleurs, il y a une action des parois pendant la détente, et, par suite, les expériences n'infirment pas encore la formule usitée, puisque celle-ci suppose qu'il n'y a pas de variation de chaleur.

Mais ce qui frappe immédiatement, c'est que les nombres trouvés pour m sont beaucoup plus faibles que le coefficient 1,41 déduit des expériences de la première Partie. La différence s'élève à $\frac{1}{23}$ de ce dernier nombre. Il importe de rechercher l'influence des parois, afin de savoir si elle peut expliquer cette différence.

D'après l'inclinaison des branches inférieures des lignes de la *fig.* 5 on a, pour la diminution de l'ordonnée $\frac{h'}{h}$ pendant une seconde à partir de la fin de l'écoulement, les valeurs suivantes :

Série XIII........	0,00600
» XIV........	0,00600
» XV........	0,01080
» XVI........	0,01321
» XVII........	0,02341

Elles croissent quand p_2 diminue, ce qui tient évidemment à ce que l'action des parois est d'autant plus grande

que la quantité de gaz restée dans le réservoir après l'écoulement est plus petite. Quant aux deux premières séries, la diminution paraît la même, ce qui ne saurait être très-exact : il est donc probable qu'il y a une petite erreur dans l'appréciation du point qui correspond à l'écoulement complet, dans l'une de ces deux séries. Probablement l'erreur est dans la série XIII, où l'on n'a pu diminuer assez la durée de l'ouverture du robinet pour obtenir des points assez élevés de la courbe. Je pense que l'ordonnée 0,216 est un peu trop forte pour cette série; néanmoins je la conserverai comme étant le résultat immédiat des observations.

On peut aisément déduire de tout ce qui précède une correction relative à l'effet des parois, en admettant que la diminution de $\frac{h'}{h}$ soit la même pendant les instants qui précèdent et ceux qui suivent l'écoulement complet. Si l'on considère que l'abaissement de température est le plus grand possible à la fin de l'écoulement et que, par conséquent, l'effet des parois est le plus grand aux instants qui suivent, on est convaincu que l'hypothèse admise pour la correction donne une valeur de $\frac{h'}{h}$ trop forte. C'est donc une limite supérieure qui sera fournie de cette manière.

Admettons donc dans la série XIII que pendant l'écoulement, qui a duré au plus $0^s,15$, l'effet des parois soit une diminution de 0,0060 par seconde pour $\frac{h'}{h}$; pour ce temps, on aura 0,0009 à ajouter à $\frac{h'}{h}$.

Dans la série XIV nous pouvons admettre la même diminution par seconde, ce qui donne pour $0^s,23$ le nombre 0,00138 à ajouter à 0,192.

Dans la série XV on distinguera une première période dans l'écoulement, durant $0^s,23$, et exigeant la même correction que dans la série précédente; puis une seconde pé-

riode, jusqu'à la fin de l'écoulement durant $0^s,17$, pendant laquelle l'action des parois sera la même que dans l'instant égal qui suit. La correction, pour la seconde période, est alors $0,0108 \times 0^s,17 = 0,00183$, et pour la durée totale de l'écoulement 0,00321.

De même dans la série XVI, on distinguera deux périodes: la première durant $0^s,40$ et exigeant la même correction 0,00321 que dans la série précédente, et une seconde période pour laquelle il faut ajouter

$$0,01321 \times 0^s,14 = 0,00185.$$

La correction totale est donc 0,00506.

Enfin, pour la série XVII, on aura semblablement 0,00506 pour $0^s,54$; et pour le reste de la durée $0^s,16$ on prendra $0,02341 \times 0^s,16 = 0,00375$, ce qui donne en tout 0,00881.

Avec ces corrections les valeurs de l'ordonnée $\frac{h'}{h}$ deviennent respectivement:

$$\begin{aligned} 0,216 + 0,00090 &= 0,21690 \\ 0,192 + 0,00138 &= 0,19338 \\ 0,168 + 0,00321 &= 0,17121 \\ 0,140 + 0,00506 &= 0,14506 \\ 0,100 + 0,00881 &= 0,10881 \end{aligned}$$

Par suite, on a pour p_3 et m les nombres suivants:

Valeurs corrigées de l'effet des parois.

	p_3 (m)	m
Série XIII	4,7280	1,3401
» XIV	3,6899	1,3529
» XV	2,9268	1,3619
» XVI	2,1824	1,3734
» XVII	1,4008	1,3878

Ainsi m reste inférieur à 1,41 et croît régulièrement à mesure que p_2 diminue. L'action des parois ne peut donc

pas expliquer l'écart observé, et par conséquent la loi de Laplace et Poisson ne s'applique pas à la détente brusque de l'air, lorsqu'il n'y a ni addition, ni soustraction de chaleur.

Pour trouver la loi exacte, il faut calculer les poids spécifiques ρ' en tenant compte de l'action des parois, par conséquent à l'aide des valeurs de p_3 inscrites dans le tableau précédent et de la formule (1). C'est de cette manière qu'ont été obtenus les nombres de la colonne (4) du tableau I.

On a mis dans la colonne 5 du même tableau les valeurs des poids spécifiques ρ'', calculées d'après la formule de Laplace et de Poisson, avec $m = 1,41$, et dans la colonne (6) les différences $\rho'' - \rho'$. Ces différences croissent d'abord, puis décroissent à mesure que p_2 diminue; le maximum est dans la série XIV.

Nous avons reconnu dans la première Partie que, si l'air se détend lentement, c'est-à-dire sans que ses particules acquièrent de grandes vitesses, et sans qu'il y ait ni addition, ni soustraction de chaleur, la loi de Laplace et Poisson est applicable; mais il est évident qu'une pareille détente est irréalisable.

Nous venons de voir que la détente sans variation de chaleur, mais avec des vitesses acquises, suit une autre loi. Nous pouvons formuler le résultat observé, comme il suit :

Lorsqu'une masse gazeuse se précipite brusquement d'un réservoir dans un autre où la pression est moindre, sans addition ni soustraction de chaleur, la densité du gaz resté dans le premier réservoir, à la fin de l'écoulement, est moindre que si la détente s'opérait sans vitesses acquises, et l'écart dépend de la différence de pression.

J'avais déjà observé en 1862 que la loi de Laplace et Poisson ne s'appliquait pas dans ces circonstances; mais les expériences étaient alors restreintes entre des limites peu écartées.

Avant de préciser davantage la loi du phénomène, il convient d'observer les effets de l'acide carbonique qui sont encore plus marqués.

§ V. — *Détente de l'acide carbonique.*

Série XVIII. (Juin et juillet 1869; température de 20 à 25 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6308,6	4134,3	3267,1	0,285	0,276
6362,5	3920,9	3224,6	0,221	0,326
6339,5	3837,4	3326,7	0,169	0,430
6332,9	3770,0	3248,0	0,169	0,450
6352,7	3795,1	3278,2	0,168	0,552
6324,1	3704,0	3186,0	0,165	0,554
6392,9	3815,8	3291,4	0,169	0,555
6369,4	3742,1	3232,2	0,162	0,800
6319,2	3729,7	3226,0	0,162	0,905
6346,5	3881,0	3373,9	0,170	0,947
6357,1	3878,0	3368,9	0,170	1,435
6346,8	3858,1	3365,6	0,165	1,438
6336,0	3716,2	3212,8	0,161	1,476
6334,9	3801,6	3305,3	0,163	1,609
6342,0	3761,8	3279,4	0,157	2,459

Série XIX. (Juillet 1869; température de 23 à 29 degrés.)

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6426,2	3404,6	2054,9	0,308	0,376
6454,3	3274,4	2104,7	0,268	0,411
6418,7	2983,3	2053,6	0,213	0,460
6467,9	2695,5	2091,1	0,138	0,596
6416,7	2687,0	2105,8	0,134	0,724
6430,6	2688,1	2090,5	0,137	0,787
6429,5	2684,3	2093,0	0,136	0,947
6429,8	2633,1	2058,3	0,131	1,182
6424,4	2629,3	2057,1	0,131	1,260

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6439,3	2633,6	2052,3	0,132	1,278
6408,5	2663,3	2087,6	0,133	1,351
6533,3	2661,6	2071,3	0,132	1,362
6578,2	2640,3	2055,0	0,129	1,447
6442,0	2600,6	2053,3	0,124	1,769
6395,3	2621,6	2062,5	0,129	2,317
6427,4	2627,6	2077,4	0,126	2,526

Série XX. (Juin 1869; température de 19 à 27 degrés.).

p_1	p_3	p_2	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$	θ
mm	mm	mm		s
6590,2	2168,1	870,0	0,227	0,626
6473,0	1427,4	701,0	0,126	0,913
6603,0	1528,8	792,0	0,126	0,920
6606,6	1506,7	827,3	0,117	0,947
6575,6	1428,9	841,7	0,102	1,009
6588,5	1311,2	825,3	0,084	1,147
6622,9	1286,4	815,2	0,081	1,263
6530,4	1265,3	804,7	0,080	1,263
6574,0	1264,3	807,8	0,079	1,616
6615,6	1254,2	802,9	0,077	1,773
6566,7	1216,7	796,2	0,073	2,371

La *fig.* 6 reproduit les courbes qui représentent ces trois séries. Les deux premières colonnes du tableau suivant renferment les données relatives à l'écoulement complet, qu'on obtient par la méthode graphique.

Tableau II.

SÉRIE.	θ	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$ observé.	$\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$ corrigé.	m
XVIII.....	0,42 s	0,169	0,1683	1,2275
XIX......	0,62	0,137	0,1363	1,2377
XX.......	1,12	0,083	0,0805	1,2383

J'adopte $p_1 = 6^{\text{m}},576$ moyenne de la série XX, et je prends pour p_2 les moyennes de chaque série, après avoir constaté que cette quantité représente bien la pression après la détente, comme je l'ai fait pour l'air.

Les ordonnées $\frac{h'}{h} = \frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$ doivent subir une correction, à cause d'une petite quantité d'air mêlée à l'acide carbonique. Elle était de 2 pour 100 dans les séries XVIII et XIX, et de 10 pour 100 dans la série XX. Appelons a l'ordonnée observée pour le mélange, à la pression p_2, x l'ordonnée du gaz pur, b celle de l'air à la même pression, u le volume d'air contenu dans l'unité de volume du mélange; j'ai montré que

$$ub + (1 - u)x = a.$$

Pour avoir les valeurs de b, je me suis servi des séries sur l'air du § IV. J'ai fait passer une courbe par cinq points ayant pour abscisses les valeurs de p_2 de ces cinq séries et pour ordonnées les valeurs de b correspondantes ; puis j'ai mesuré sur cette courbe les ordonnées relatives aux valeurs de p_2 des trois séries de l'acide carbonique. J'ai ainsi obtenu :

	p_2	b	u
Série XVIII....	3,285 m	0,198	0,02
» XIX.....	2,073	0,168	0,02
» XX......	0,811	0,105	0,10

L'équation précédente donne ensuite pour x les valeurs corrigées de $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$; elles sont inscrites dans la colonne (3) de l'avant-dernier tableau. On en tire les valeurs de p_3 qui sont dans la colonne (2) du tableau III suivant.

J'ai calculé ρ à l'aide de la formule de M. Regnault [1]

$$(2) \qquad \rho = \rho_0 p[1 + A(p-1) + B(p-1)^2],$$

où

$$\log A = \bar{3},9062318,$$
$$\log B = \bar{3},4279971.$$

ρ_0 est le poids spécifique de l'acide carbonique sous la pression d'un mètre de mercure, à la température ordinaire. Cette température n'était pas celle des expériences de M. Regnault; mais la loi de compressibilité du gaz ne peut changer notablement avec un faible changement de température. Cette formule conduit aux nombres suivants :

p (m)	$\frac{\rho}{\rho_0}$
6,5760	6,92625
3,8389	3,93501
2,6868	2,72537
1,2751	1,27795

C'est à l'aide de ces nombres que j'ai calculé m, que l'on trouve dans la dernière colonne du tableau II ci-dessus.

On voit que m croît quand p_2 diminue, et qu'il reste inférieur au nombre 1,29 trouvé dans la première Partie. La différence s'élève à $\frac{1}{22}$ de ce dernier nombre, à peu près comme pour l'air. Cette diminution ne peut donc être attribuée au travail intérieur seulement, car ce travail est, comme on sait, plus grand dans l'acide carbonique que dans l'air. C'est un résultat analogue à celui que nous a fourni notre étude de la dépression [2].

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXI, p. 426.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1870.

L'effet thermique des parois se déduit de l'inclinaison des branches inférieures des courbes qui représentent les trois séries. Voici quelles sont les diminutions de l'ordonnée $\frac{h'}{h}$ pendant une seconde, à partir de la fin de la détente :

Série XVIII.......	0,0045
» XIX........	0,0070
» XX.........	0,0080

Cet effet est moindre que pour l'air ; ce qui s'explique par le défaut de conductibilité et de mobilité du gaz. La répartition de la chaleur se fait moins rapidement dans l'acide carbonique que dans l'air.

En procédant comme dans le § IV, on obtient les valeurs suivantes corrigées de l'effet des parois :

	$\frac{p'_3 - p_2}{p_1 - p_2}$ m	p'_3	m
Série XVIII...	0,1701	3,8431	1,2300
» XIX....	0,1396	2,7016	1,2452
» XX.....	0,0879	1,3177	1,2631

Les valeurs de p'_3 nous conduisent aux poids spécifiques ρ' de la colonne (4) du tableau III. La colonne (3) contient les poids spécifiques ρ_2 déduits des valeurs observées de p_3. La colonne (5) contient les valeurs ρ'' qu'on déduit de la formule de Laplace et Poisson, en y faisant $m = 1,291$. Enfin les différences $\rho'' - \rho'$ montrent l'écart.

Tableau III (Acide carbonique).

$p_1 = 6^m,5760,$

$\rho_1 = 6,92625.$

SÉRIE.	p_2 (1)	p_3 (2)	ρ_2 (observé). (3)	ρ' (corrigé). (4)	ρ'' (5)	$\rho'' - \rho'$ (6)
XVIII.	m 3,285	m 3,8389	3,93501	3,93947	4,56492	0,62545
XIX..	2,073	2,6868	2,72537	2,74074	3,46253	0,72179
XX...	1,811	1,2751	1,27795	1,32111	1,94386	0,62275

Les conclusions de ces expériences sont celles du § IV. L'écart de la détente brusque et de la détente lente, sans variation de chaleur, croît d'abord quand p_2 diminue, atteint un maximum, puis décroît. Cet écart est presque dix fois plus grand pour l'acide carbonique que pour l'air.

§ VI. — *Abaissement de température dans les expériences précédentes.*

Les loi des températures pendant une détente brusque est plus compliquée que celle des poids spécifiques, car la température n'est pas la même en tous les points de la masse gazeuse en mouvement; aussi ai-je séparé cette question de la précédente. On ne peut guère chercher autre chose que la loi des températures moyennes, en les calculant d'après les lois de Gay-Lussac, et par conséquent on n'obtient que des valeurs approchées. Cette recherche est néanmoins intéressante, à cause de la grandeur des effets, et elle nous prouvera, sous une nouvelle forme, combien est minime l'action thermique des parois.

Nous allons calculer l'abaissement Δt de la température moyenne du gaz qui reste dans le réservoir A, au moment de la fermeture. Appelons t la température initiale, α le

coefficient du gaz à volume constant. Nous aurons

$$\frac{1 + \alpha(t - \Delta t)}{1 + \alpha t} = \frac{p_2}{p_3},$$

et à cause de la petitesse de t, en négligeant les termes qui contiennent les puissances supérieures de α,

$$\Delta t = \frac{p_3 - p_2}{\alpha p_3}.$$

C'est ainsi que j'ai obtenu les nombres de la colonne (1) du tableau suivant, en prenant pour p_2 et p_3 les valeurs inscrites dans les tableaux I et III, et pour α les valeurs 0,003665 (air) et 0,003688 (acide carbonique) :

Tableau IV.

SÉRIE.	Δt (1)	$\Delta' t$ (2)	$\Delta t - \Delta' t$ (3)	ε (4)	$\Delta'' t$ (5)	$\Delta'' t - \Delta t$ (6)
			AIR.			
XIII..	29°,4	28°,4	1°,0	0°,05	33°,1	3°,7
XIV..	50,9	49,6	1,3	0,25	55,7	4,8
XV...	69,3	65,6	3,7	0,88	75,1	5,8
XVI..	91,0	85,2	5,8	1,70	97,6	6,6
XVII..	117,4	99,5	17,9	4,56	126,7	9,3
			ACIDE CARBONIQUE.			
XVIII.	39°,1	38°,3	0°,8	0°,33	39°,3	0°,2
XIX..	61,9	59,4	2,5	0,88	62,1	0,2
XX..	98,7	93,2	5,5	3,53	101,9	3,2

Un premier résultat remarquable est l'énorme abaissement de température que subit le gaz en se détendant de $8^{\text{atm}},7$ à 1 atmosphère environ ; cet abaissement est de 117 degrés pour l'air et 99 degrés pour l'acide carbonique ; il est atteint en $0^{s},7$ par l'air, et en $1^{s},12$ par l'acide carbonique.

Quelle est l'action thermique des parois dans ces détentes? Nous savons que l'inclinaison des branches inférieures des courbes qui représentent les expériences dépend à la fois du réchauffement par les parois du réservoir A, et du refroidissement par celles du réservoir B. A cause de la grande dimension de ce dernier, le principal effet est celui du réservoir A ; en lui attribuant l'effet total, nous aurons une élévation approchée, mais certainement trop forte.

Cela posé, prenons sur les courbes les abscisses qui correspondent à des durées d'ouverture dépassant d'une seconde la durée de l'écoulement complet, et mesurons les ordonnées $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$. Calculons ensuite p_3 d'après ces ordonnées : nous aurons l'état du gaz une seconde après l'écoulement complet. Les valeurs de $\Delta' t$ déduites de ces données sont inscrites dans la deuxième colonne du tableau précédent.

Il s'agit d'en déduire les réchauffements pendant l'écoulement. Considérons, par exemple, la série XVII; la durée de la détente est $0^s,7$. On partagera cette durée en cinq parties, correspondant au passage du gaz par les pressions p_2 qui sont relatives aux séries précédentes. Ainsi les durées de ces parties sont, depuis le commencement de l'écoulement : $0^s,15$; $0^s,08$; $0^s,17$; $0^s,14$; $0^s,16$. En multipliant chacun de ces nombres respectivement par $\Delta t - \Delta' t$, et faisant la somme des produits, on obtient $4^\circ,56$: c'est une limite supérieure de l'effet produit par la paroi du réservoir A pendant la détente. La colonne (4) du tableau contient les valeurs analogues obtenues pour les autres séries. L'effet croît rapidement quand p_2 diminue; mais il faut remarquer que l'action des parois du réservoir A croît moins rapidement; car l'influence du réservoir B est d'autant plus grande que $p_1 - p_2$ est plus considérable. Il est évident que l'influence est plus grande dans la série XVII, où p_2 est la pression atmosphérique.

On a fait un calcul semblable pour l'acide carbonique; les valeurs qu'on obtient sont plus petites que pour l'air, dans les mêmes circonstances.

La faiblesse de l'action des parois est trop remarquable pour que nous n'en cherchions pas dès maintenant l'explication. On peut distinguer dans la masse gazeuse qui occupe le réservoir A la partie superficielle qui adhère à la paroi, et la partie centrale qui subit la détente. A cause de leur masse, les parois conservent leur température; par suite, la la première couche gazeuse qui les touche possède cette température. La seconde couche subit l'action refroidissante de la partie centrale et l'action échauffante de la paroi; mais cette dernière action se fait à travers la première couche, qui l'atténue.

La seconde couche prend donc une température un peu plus faible que celle de la paroi. La troisième couche soumise à deux actions analogues prend semblablement une température un peu plus basse que celle de la seconde, et ainsi de suite jusqu'à une certaine distance de la paroi, à partir de laquelle se trouve la partie centrale, presque totalement soustraite à l'action des parois. On peut dire que la partie superficielle de la masse gazeuse sert d'écran pour la partie centrale, et de vernis pour la paroi, dont le pouvoir émissif est alors diminué. Cette manière de voir explique pourquoi l'action des parois est si lente, et aussi pourquoi j'ai observé les mêmes effets en prenant pour le réservoir A soit un vase de zinc, soit un vase de laiton poli intérieurement, ayant la même forme et la même dimension que l'autre (séries IX et X).

On trouve dans la colonne (5) du tableau précédent les abaissements de température $\Delta'' t$, calculés d'après la formule de Laplace et Poisson

$$1 - \alpha \Delta'' t = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}.$$

On a pris $m = 1,41$, pour l'air, et $1,291$, pour l'acide carbonique.

La dernière colonne contient les excès de ces nombres sur ceux qui ont été réellement observés : l'écart est plus petit pour l'acide carbonique.

Cette conclusion ne s'accorde pas avec celle que nous avons tirée de la comparaison des poids spécifiques ; cela tient évidemment à ce que notre manière de calculer Δt ne peut convenir à l'acide carbonique, qui s'écarte trop des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Il serait inexact de regarder ces valeurs de Δt comme des vérifications expérimentales approchées de la formule de Laplace et Poisson.

Je citerai à l'appui de cette remarque le calcul suivant qui donne des valeurs de Δt plus exactes que les précédentes.

Au lieu de la formule ordinaire qui représente les lois de Gay-Lussac et Mariotte, prenons la formule

$$\frac{p_0 \rho}{\rho_0 T_0} T^2 - p T - \frac{1,6 . p_0}{\rho_0^2} \rho^2 = 0,$$

c'est celle que j'ai employée dans un Mémoire précédent [1], d'après M. Rankine, en modifiant un coefficient, afin de la faire concorder avec les données expérimentales de M. Regnault. Elle représente assez bien la relation qui existe entre la température $T = 273 + t$, la pression p et le poids spécifique ρ. Les lettres affectées de l'indice zéro désignent les valeurs relatives aux circonstances normales.

En mettant pour ρ et p les nombres inscrits dans les colonnes (1) et (3) du tableau III, page 295, on calcule aisément T, pour chacune des trois séries. C'est ainsi que j'ai obtenu les nombres suivants :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 54.

Refroidissement de l'acide carbonique.

	Δt.	$\Delta'' t$.	$\Delta'' t - \Delta t$.
Série XVIII........	36°,3	39°,3	3°,0
» XIX..........	58,7	62,1	3,4
» XX..........	96,2	101,9	5,7

On voit l'écart atteindre le même ordre de grandeur que celui de l'air, comme on pouvait le penser.

§ VII. — *Expériences où p_1 varie, p_2 restant constant.*

Dans cette manière d'opérer, on laisse la pression p_2 invariable et l'on change p_1. Une série comprend toujours les expériences où p_1 et p_2 n'ont pas changé.

Les séries X, XII et XVII qui précèdent offrent un exemple de ce genre. La série XVII est déjà calculée, § IV. Voici le calcul des deux autres.

L'ordonnée qui correspond à l'écoulement complet dans la série X est 0,192. En faisant la correction des parois d'après la branche inférieure de la courbe, on trouve 0,201. Quant à la série XII, on a, pour les mêmes ordonnées: 0,130 et 0,141; nous prendrons $p_2 = 760$, puis nous désignerons comme précédemment par ρ_2 le poids spécifique calculé d'après p_3, avant la correction des parois; par ρ' le poids spécifique corrigé de l'action des parois; par ρ'' le poids spécifique calculé d'après la formule de Laplace et Poisson, avec $m = 1,41$.

Tableau V (Air).

$p_2 = 760$.

Série.	p_1	ρ_1	p_3	ρ_2	ρ'	ρ''	$\rho'' - \rho'$
X.....	m 1,658	1,6592	0,9324	0,9325	0,9406	0,9542	0,0136
XII....	3,788	3,7917	1,1536	1,1538	1,1872	1,2136	0,0264
XVII...	6,576	6,6130	1,3497	1,3502	1,4015	1,4434	0,0419

La croissance de $\rho'' - \rho'$ avec p_1 est manifeste.

Il faut remarquer que, dans tout ce qui précède, les valeurs de cet écart sont des limites inférieures, puisque le mode de correction adopté pour l'effet des parois donne des limites supérieures de ρ'.

Résumé de la deuxième Partie.

Les expériences que nous venons de décrire conduisent aux conclusions suivantes :

1° Lorsqu'un gaz s'écoule brusquement d'un réservoir dans un autre, en vertu d'un excès de pression, la densité du gaz qui reste dans le premier réservoir, correction faite de l'action thermique des parois, est plus petite que si le gaz se détendait lentement dans un espace imperméable à la chaleur, en surmontant une pression égale à sa force élastique;

2° L'écart est indépendant de la dimension, de la forme et de la nature des réservoirs;

3° Lorsque la pression initiale est la même, et que la pression finale décroît, l'écart varie en passant par un maximum;

4° Lorsque la pression initiale croît, et que la pression finale est la même, l'écart croît;

5° L'écart est plus grand pour l'acide carbonique que pour l'air;

6° Lorsque l'excès de la pression initiale sur la pression finale reste constant, et que la pression initiale croît, l'écart croît aussi.

Cette dernière conclusion se tire des séries XII et XIV sur l'air, pour lesquelles $p_1 - p_2 = 3^m$ de mercure environ, tandis que les valeurs de p_1 sont respectivement $6^m,5$ et $3^m,7$. On trouve pour l'écart $\rho'' - \rho'$ les valeurs 0,026 et 0,088.

CONCLUSIONS.

Les expériences décrites dans la première Partie de ce Mémoire et dans le Mémoire antérieur [1] montrent que le coefficient de détente ne varie pas de $\frac{1}{130}$ de sa valeur, lorsque le gaz se détend sans vitesse et sans variation de chaleur, entre $\frac{1}{2}$ et 5 atmosphères. Le problème théorique auquel se rapportent ces expériences est celui d'une détente infiniment lente, dans un espace imperméable à la chaleur, la force élastique du gaz étant infiniment peu supérieure à la pression extérieure qu'il surmonte : ce changement d'état est dit *réversible*, parce qu'on peut comprimer le gaz en le faisant passer par les mêmes états, dans un ordre inverse. On représente ce changement par une ligne dont les coordonnées sont la pression et le volume spécifique, et qu'on appelle, d'après M. Rankine, ligne *adiabatique*. L'équation de cette ligne n'est autre que la formule (3) de l'Introduction, où ρ est remplacé par $\frac{1}{v}$, v désignant le volume de l'unité de poids de gaz.

Si le coefficient de détente est constant, cette équation se réduit à la formule de Laplace et Poisson

$$pv^m = \text{const.}$$

C'est celle qu'ont adoptée tous les auteurs qui ont écrit sur la Thermodynamique, en admettant que le travail intérieur était négligeable dans les gaz.

L'introduction de cette formule dans les équations générales de la Thermodynamique conduit à des solutions très-simples de la plupart des questions, et M. Zeuner en a tiré un parti très-remarquable dans son ouvrage. Mes expériences montrent que, si cette formule n'est pas rigoureuse,

---

(1) *Essai sur la détente et la compression des gaz* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 238).

elle offre un degré d'approximation suffisant dans la pratique, dans les circonstances où nos machines emploient habituellement les gaz. Il importe d'ailleurs de remarquer que jamais on ne réalise ce genre de changement, à cause de l'impossibilité de soustraire le gaz à l'action des parois; mais le problème théorique peut guider l'ingénieur qui traite ces questions.

Au point de vue spéculatif, il est très-important de chercher si le coefficient de détente est rigoureusement constant. C'est ce qu'a fait M. Hirn, qui a conclu pour l'affirmative. J'ai cherché à résoudre cette question par une autre méthode, en introduisant dans les équations de la Thermodynamique une relation empirique entre le volume spécifique, la pression et la température du gaz. J'ai pu faire ce calcul pour l'acide carbonique, grâce aux données expérimentales de M. Regnault, et j'ai trouvé que, de 1 à 5 atmosphères, le coefficient de détente de l'acide carbonique décroît de $\frac{1}{129}$ de sa valeur. J'ai aussi calculé le poids spécifique final, étant donnés p_1, ρ_1 et p_2, comme dans les séries XVIII, XIX et XX, et j'ai comparé ces quantités aux valeurs de ρ'' inscrites dans le tableau III; les différences croissent régulièrement, quand p_2 diminue; elles atteignent $\frac{1}{70}$ de la valeur moyenne. La méthode de calcul que j'ai suivie se trouve indiquée dans mon Mémoire sur le travail intérieur [1]. Je ne développe pas ici ces calculs, désirant traiter ces questions avec plus de développement, dès que M. Regnault aura publié les expériences sur les gaz, qu'il a récemment annoncées à l'Académie.

Les expériences décrites dans la deuxième Partie de ce Mémoire montrent que la détente d'un gaz, qui se précipite d'un réservoir dans un autre en vertu d'un grand excès de pression, ne suit pas la loi de Laplace et Poisson. Les résultats sont conformes à ceux que j'avais obtenus en 1862,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 68; 1870.

avec de moindres différences de pression. En général, on appelle *changement non réversible* celui d'un gaz dont la force élastique est supérieure à la pression extérieure qu'il surmonte, parce qu'on ne peut pas effectuer un tel changement dans un sens inverse. C'est à cette classe de changements qu'appartient la détente que nous considérons ici. Lorsque le gaz du réservoir A se précipite dans le réservoir B, la force élastique de la masse en mouvement est plus grande que la pression du gaz qu'elle refoule; de là des vitesses acquises par les particules gazeuses, des tourbillonnements qu'il est impossible de déterminer exactement. Les diverses parties de la masse gazeuse sont à chaque instant dans des états différents, définis par la pression, le poids ou le volume spécifique, la température et la vitesse. Jusqu'à présent on a distingué trois parties, dont deux ont été soumises au calcul, ce sont: 1° la partie qui reste dans le réservoir A quand l'écoulement est achevé: on a admis que cette partie subissait une détente réversible, sans acquérir de vitesse, et on lui a appliqué la loi de Laplace et Poisson; 2° la partie qui se trouve au commencement dans le réservoir B, et qui est comprimée pendant l'écoulement: on a fait la même hypothèse; 3° la partie qui passe du réservoir A dans le réservoir B, et dans laquelle règne une grande agitation : tout ce qu'on a pu faire pour cette partie se réduit au calcul de l'état final, lorsque toute agitation a cessé, et encore n'a-t-on traité que des cas particuliers.

Mes expériences montrent que la première partie ne se comporte pas comme on l'a supposé, au moins avec les dimensions de mes appareils. Il sort du réservoir A plus de gaz que si la détente était réversible.

J'ai prouvé que l'écart n'est pas dû seulement à l'action thermique des parois, à savoir : au refroidissement par la paroi de B et au réchauffement par celle de A; car j'ai adopté, pour tenir compte de cette action, un mode de

correction qui lui attribue une trop grande valeur, et l'écart n'a pas été notablement changé. On ne saurait non plus attribuer cet écart à ce que la loi de Laplace et Poisson ne s'appliquerait qu'aux gaz parfaits, à ceux où le travail intérieur est négligeable : car j'ai trouvé, comme il a été dit plus haut, que l'écart dû à cette cause ne devait pas dépasser $\frac{1}{70}$ de la valeur moyenne, tandis que l'écart observé a été beaucoup plus grand.

Je vais démontrer qu'on ne peut expliquer cet écart par une évaluation erronée de la pression finale p_2. Lorsque l'écoulement cesse, les tourbillonnements continuent encore; par suite, la pression de la masse gazeuse est plus petite que si tout était rentré au repos. On a donc une valeur de p_2 trop grande, en prenant celle qu'on observe au repos. Par suite $\frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2}$ serait trop petit, et p_3 le serait aussi. Les quantités ρ_2, ρ' seraient fautives dans le même sens. Une correction sur p_2 augmenterait donc ρ' et diminuerait l'écart $\rho'' - \rho'$. On voit l'importance de cette objection. Voici les faits qui la réfutent.

La correction relative à p_2, dans le cas le plus défavorable, a été évaluée à $\frac{4}{1000}$ de sa valeur (page 274). Elle ne change pas ρ' d'une quantité notable.

L'erreur devrait être d'autant plus grande que p_2 est moindre, $p_1 - p_2$ restant constant, puisqu'alors les tourbillonnements s'éteignent moins vite : or on a vu (page 301) que l'écart diminuait avec p_2.

L'erreur devrait être d'autant plus grande que le réservoir B est moindre : nous avons vu que l'écart ne dépendait pas de cette circonstance.

Elle devrait encore être plus petite pour l'acide carbonique que pour l'air, à cause de la différence de mobilité de ces gaz : l'écart est au contraire beaucoup plus grand pour l'acide carbonique.

J'espère avoir écarté toute explication fondée sur des effets secondaires, et être autorisé à dire que le gaz qui se détend dans le réservoir A, sans en sortir, ne subit pas un changement semblable à celui d'une masse gazeuse qui se détendrait lentement, en surmontant une pression extérieure égale à sa force élastique, les parois étant dans les deux cas imperméables à la chaleur.

Les principes de la Théorie mécanique de la Chaleur expliquent le sens de la différence qui existe entre ces deux sortes de détente.

Désignons par k la chaleur spécifique vraie du gaz, par $\mathfrak{T}$ le travail extérieur, par u la vitesse d'une masse élémentaire μ, et négligeons le travail intérieur; on aura, A étant l'équivalent mécanique de la chaleur,

$$k\,\Delta t = \frac{1}{A}\left(\mathfrak{T} + \frac{1}{2}\Sigma\,\mu\,u^2\right).$$

Le dernier terme est certainement très-faible à la fin de la détente, car la vitesse est nulle à l'orifice; il ne peut guère y avoir que quelques oscillations à l'intérieur de la masse. Si le changement est réversible, le terme $\mathfrak{T}$ est plus grand que dans l'autre cas. Donc Δt et par suite le poids spécifique sont plus grands dans la détente réversible, conformément à ce qui a été observé.

Mais ce raisonnement n'explique pas le maximum par lequel passe l'écart $\rho'' - \rho'$, lorsque p_2 diminue, p_1 restant constant.

Il y a une circonstance qui présente un certain rapport avec cet écart, et qui peut expliquer le maximum.

Considérons la détente de 9 à 1 atmosphères. La masse gazeuse qui reste dans le réservoir A arrive successivement à 5, 4, 3, 2, 1 atmosphères. La vitesse à l'orifice croît pendant ce changement, atteint un maximum, et décroît ensuite jusqu'à zéro. Quant à la masse gazeuse du réservoir B, sa pression croît graduellement jusqu'à 1 atmosphère.

Considérons d'autre part une opération analogue à celles qui ont été effectuées pour l'air (tableau I).

Le gaz qui reste en A arrive à 5 atmosphères; mais celui de B, partant d'une pression un peu moindre que 5 atmosphères, atteint cette même pression en même temps que le gaz de A.

L'état du gaz que nous considérons en A est-il le même à l'instant où la pression est 5 atmosphères dans le premier cas, et à la fin de l'opération du second cas? L'équation précédente indique que ces états sont différents. Lorsque le gaz atteint 5 atmosphères dans le premier cas, il a produit un travail $\mathfrak{T}$; lorsqu'il atteint 5 atmosphères dans le second cas, il a produit un autre travail $\mathfrak{T}' > \mathfrak{T}$; car la résistance extérieure a toujours été, pendant le changement, plus grande dans le second cas que dans le premier. Donc si l'on néglige $\Sigma \mu . u^2$, l'abaissement de température Δt est plus grand dans le second cas; la densité ρ' doit aussi être plus grande, et, par conséquent, l'écart $\rho'' - \rho'$ serait moindre. La différence qui existe entre les deux cas doit être évidemment d'autant moindre que les pressions finales diffèrent moins l'une de l'autre. Ainsi elle doit successivement diminuer, lorsqu'on répète l'opération du second cas à 4, 3, 2 atmosphères.

Nous pouvons représenter par $\rho'' - \rho' + \varepsilon$ l'écart qui est relatif au premier cas, $\rho'' - \rho'$ étant l'écart relatif au deuxième cas, et ε doit diminuer quand la pression finale considérée diminue.

Cela posé, si $\rho'' - \rho'$ passe par un maximum, il est évident que $\rho'' - \rho' + \varepsilon$ y passera aussi; car ces deux quantités partent l'une et l'autre de zéro, pour $p_2 = p_1$.

Nous sommes ainsi ramenés au premier cas, et nous voyons que l'écart $\rho'' - \rho'$ varie comme la vitesse à l'orifice. Nous formulerons donc la proposition suivante :

Lorsqu'un gaz sort d'un réservoir en vertu d'un excès de pression, sans recevoir ni émettre de la chaleur, le poids

spécifique de la partie qui reste à chaque instant dans le réservoir est moindre que si la détente s'opérait sans vitesse, et l'écart varie dans le même sens que la vitesse à l'orifice.

Il semble naturel d'attribuer à cette vitesse la cause de l'écart, et de recourir à une action purement mécanique pour expliquer tous les phénomènes décrits dans la deuxième Partie de ce Mémoire.

On peut supposer que les particules gazeuses qui s'élancent hors de l'orifice font le vide derrière elle, et que la masse contenue dans le réservoir A se précipite à son tour dans le vide. Mais alors il faut placer ce vide en dehors de l'orifice, et il me paraît difficile de se figurer un tel mécanisme.

Au contraire, un entraînement de la masse interne, par la masse projetée au dehors, me semble très-admissible. Il serait dû à une véritable cohésion gazeuse, laquelle serait plus grande pour l'acide carbonique que pour l'air; ce qui expliquerait pourquoi $\rho'' - \rho'$ est plus grand pour le premier de ces gaz. Ces effets seraient du même ordre que ceux qu'a observés M. Regnault dans ses belles expériences sur la propagation des ondes sonores : tout porte à croire que les gaz possèdent comme les liquides la viscosité.

Telle est l'explication que je propose des phénomènes que j'ai observés. Les recherches dont M. Regnault a annoncé la publication nous fourniront de précieuses données, qui permettront sans doute d'édifier une théorie complète des gaz réels.

Qu'il me soit permis en terminant de remercier M. Le Verrier, qui a bien voulu mettre à ma disposition une salle de l'Observatoire impérial. Je dois à l'Association Scientifique une partie du matériel que j'ai employé; mais je n'aurais pu entreprendre un tel travail sans le concours de M. Hugon, qui m'a généreusement prêté le moteur à gaz et le grand réservoir de tôle dont j'ai fait usage. Je ne sau-

rais trop me louer de l'excellent service de sa machine, et je suis heureux de pouvoir offrir ici à ce véritable ami des sciences le témoignage de ma reconnaissance.

SUR LA COMPOSITION DE LA PEAU, SUR LES MODIFICATIONS QUE LE TANNAGE LUI FAIT SUBIR, ET SUR LA FERMENTATION DU TANNIN DANS LES FOSSES;

Par M. A. MÜNTZ.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 20 décembre 1869.

Le travail qui fait l'objet de ce Mémoire a été entrepris dans un but plutôt théorique que pratique. Je n'ai point cherché des procédés nouveaux ou des méthodes perfectionnées pour la transformation de la peau en cuir. Je n'ai voulu qu'expliquer cette transformation, c'est-à-dire trouver quels sont les phénomènes chimiques qui s'accomplissent pendant l'opération du tannage.

Mes expériences n'ont été faites que sur une seule espèce de peau, persuadé que j'étais que toutes, abstraction faite des opérations particulières auxquelles chacune est soumise, subissent, en s'unissant au tannin, des modifications analogues.

La peau de bœuf, de force moyenne, généralement employée à la confection du cuir à semelle, m'a paru la plus propre à être prise pour type. Elle remplit les conditions favorables à l'extension des résultats aux différentes espèces employées par le tanneur. En effet, son traitement est des plus simples; elle ne subit que trois opérations qui s'appliquent à toutes les peaux avec des variantes peu importantes. Ce sont : l'épilage, le gonflement, le tannage proprement dit.

C'est dans chacune de ces trois phases que je l'ai étudiée, et c'est de la comparaison des résultats que j'ai pu déduire la nature des changements qu'elle éprouve.

L'épilage se pratique de différentes manières ([1]); je ne parlerai que de deux qui sont généralement employées dans l'industrie des cuirs. L'une consiste à soumettre les peaux, préalablement lavées et débarrassées des matières qui les salissent, dans un endroit clos à une température de 30 à 40 degrés. Elles y éprouvent, à la surface, un commencement de fermentation putride, qui permet d'arracher les poils avec la plus grande facilité. A cet effet, la peau est soupoudrée de cendres ou de poussier des routes, très-fin, qu'on enlève au moyen d'un racloir qui emporte en même temps les poils. L'autre manière consiste en une immersion dans un lait de chaux qui conduit au même résultat.

Ces deux procédés n'apportent aucune modification dans la constitution chimique de la peau, si ce n'est, dans le second cas, une légère augmentation dans la quantité de chaux qui y est contenue originairement, et une diminution dans la quantité de matière grasse, due à la saponification par la chaux.

Mais, si la constitution chimique n'est pas altérée sensiblement par l'épilage au moyen de la chaux, les propriétés physiques de la peau le sont notablement. Traité par ce procédé, elle donne un cuir moins souple et plus cassant. Cela ne provient pas seulement de la saponification de la matière grasse contenue dans la peau, mais bien plus de la présence de la quantité de chaux qui pénètre dans le tissu cutané. La souplesse étant une qualité indispensable à certaines espèces de cuir, on la leur rend en enlevant cette chaux au moyen d'un dissolvant qui soit sans in-

---

([1]) Ne m'étant pas proposé de faire une étude générale de la tannerie, je ne mentionnerai, dans le courant de ce travail, que les procédés suivis dans les ateliers dans lesquels mes expériences ont été faites.

fluence fâcheuse sur le cuir. Une dissolution de glucose paraît remplir le mieux les conditions exigées.

Après l'épilage, on enlève, au moyen d'un couteau, les parties charnues et, sur la surface extérieure, une pellicule très-mince qui s'oppose à l'absorption du tannin.

C'est après qu'elle eut subi ces opérations préliminaires que j'ai étudié la composition de la peau; elle est alors débarrassée des corps étrangers et offre, à l'état de pureté, pour ainsi dire, la matière première destinée à former le cuir.

Le gonflement suit le traitement que je viens de résumer. Il consiste en une immersion plus ou moins prolongée, variable de trois semaines à deux ou trois mois dans une liqueur acide qu'on appelle la *jusée*. Pendant cette période, la peau traverse des fosses dans lesquelles l'acidité augmente graduellement. Je traiterai en détail de ce liquide, j'indiquerai son mode de formation et sa composition. Qu'il me suffise de parler ici de son emploi dans le tannage : son action essentielle consiste à gonfler les cellules, à distendre les pores de l'épiderme et à favoriser ainsi l'absorption du tannin. Une action secondaire a lieu; c'est un commencement de tannage dû à la présence, dans la jusée, d'une certaine quantité de tannin. Le gonflement est dû à l'action de l'acide acétique et de l'acide lactique sur la peau; les deux acides sont des produits de décomposition et d'oxydation du tannin, comme on le verra dans la suite de ce travail.

Souvent, pour activer le gonflement, on ajoute à la jusée du vinaigre de bois. Ce procédé n'exerce pas d'influence fâcheuse sur la qualité du cuir. Mais il y a des tanneurs qui remplacent l'acide acétique par l'acide sulfurique qui, à acidité égale, est d'un prix bien moins élevé. Cette pratique est préjudiciable à la qualité du cuir. Le gonflement s'opère très-bien, il est vrai, et le cuir prend un bel aspect; mais, ainsi préparé, il retient des traces d'acide sulfurique

qui le corrode intérieurement à la longue et le rend plus cassant et plus altérable par l'humidité. Il arrive quelquefois que les bouchers mettent à profit la propriété que possède l'acide sulfurique de faciliter l'absorption de l'eau par la peau. Avant de livrer la peau, ils la font séjourner pendant quelques heures dans cet acide très-dilué; elle y prend une belle apparence, et son poids augmente notablement par l'absorption de l'eau. Cette fraude ne se découvre généralement que pendant le gonflement où la peau, étant déjà gonflée antérieurement, n'augmente pas de volume, et surtout après le tannage, le rendement en cuir étant, dans ce cas, très-inférieur à celui qu'on devait espérer d'après le poids primitif de la peau. Pour reconnaître une peau ainsi fraudée, un papier bleu de tournesol suffit : appliqué sur la peau, il prend la teinte pelure d'oignon si caractéristique. Il est vrai que la peau non fraudée présente également une réaction acide, due probablement à la petite quantité d'acide lactique qu'on rencontre dans presque toutes les parties charnues. Mais, dans ce second cas, le tournesol ne prend qu'une couleur d'un rouge vineux très-faible. La saveur de la peau est un indice tout aussi certain. D'ailleurs, en faisant plonger un morceau de peau dans de l'eau distillée, à laquelle on ajoute ensuite du chlorure de baryum, on obtient, si elle est fraudée, un précipité notable de sulfate de baryte; avec la peau naturelle, on n'obtient qu'un louche peu prononcé.

Le tanneur estime en général que, pour que le séjour dans la jusée ait été suffisamment long, le poids de la peau doit être le même que celui de la peau fraîche, telle qu'on l'achète, c'est-à-dire avec les poils, les appendices charnus, le sang et les autres matières dont elle est souillée. Cela revient à dire que la peau nette doit, pendant le gonflement, absorber un poids de tannin et d'eau égal au poids des poils, de la chair et des impuretés dont on l'a débarrassée.

Quand le séjour dans les fosses acides a été suffisamment long, j'ai cherché quels sont les changements éprouvés pendant cette opération.

Les peaux étant alors aptes à subir le tannage proprement dit, on les introduit dans les fosses à tanner en les séparant l'une de l'autre par une couche de tan. Le tout est imbibé d'eau, puis recouvert de planches; l'action a donc lieu à l'abri du contact de l'air. Après un séjour de trois à quatre mois, on renouvelle le tan qui est presque complétement épuisé, ayant cédé à la peau la plus grande partie de sa matière tannante. Un second séjour dans du tan frais, puis un troisième et, si les peaux sont très-épaisses, un quatrième et même un cinquième, achèvent le tannage. Je traiterai ce sujet avec plus de détails à l'article JUSÉE.

Après cette dernière opération, j'ai répété sur le cuir la série d'expériences faites sur la peau avant et après l'action de la jusée et, en comparant les résultats obtenus, j'ai été amené aux conclusions qui suivront.

Le choix des échantillons étant très-important dans un travail où l'on doit arriver à des résultats moyens, il n'est pas inutile de le décrire. La partie correspondante à la cuisse m'a paru la plus propre à mes expériences; elle est formée de peau proprement dite, exempte des parties charnues ou cartilagineuses qu'on remarque dans d'autres régions; son épaisseur est moyenne; elle est à considérer comme un terme intermédiaire entre la partie centrale très-épaisse et le bord qui l'est beaucoup moins.

On détachait deux cuisses de la même peau et on faisait sécher au soleil. Chacun de ces morceaux était coupé en deux parties symétriques qu'on pesait en même temps, précaution indispensable, parce que, d'un moment à l'autre, avec l'état hygrométrique de l'atmosphère, variait la quantité d'eau qu'elles renfermaient. La moitié de chacune de ces cuisses était rattachée à la peau et subissait avec elle, l'une le gonflement, l'autre le gonflement et le

tannage. De cette manière, quand les parties les plus épaisses étaient entièrement tannées, on pouvait être sûr que les échantillons, moins épais, avaient épuisé toute l'action de la jusée et du tan.

Les morceaux conservés à l'état de peau servaient à la détermination de la matière sèche, aux analyses et recherches diverses entreprises sur la peau avant le traitement par la jusée. D'autres échantillons ont été préparés de la même manière pour l'étude des changements qui se produisent dans les matières minérales.

J'ai apporté un soin tout spécial aux dessiccations pour pouvoir rapporter toutes mes pesées à une unité de matière sèche. Les peaux après l'épilage contiennent les $\frac{2}{3}$ et quelquefois plus de leur poids d'eau; séchées au soleil, elles en contiennent encore environ $\frac{1}{5}$, qu'elles ne perdent que très-lentement, même à 110-120 degrés, et qu'elles reprennent avec une grande rapidité quand on les expose à l'air. Elles sont, étant entièrement sèches, une des matières les plus avides d'humidité qui existe. Il serait impossible de les peser dans cet état sans les soustraire au contact de l'air; pendant le temps, même très-court, de la pesée, leur poids augmenterait notablement.

Mes dessiccations ont été faites au bain de cire à 110 degrés; l'échantillon, coupé en lanières minces, était introduit dans un tube taré, qu'on bouchait avant de le retirer pour le peser. On opérait sur 2 à 3 grammes, et l'on n'admettait le poids de la matière que quand il était resté invariable pendant quatre heures. Il a le plus souvent fallu vingt-cinq à trente heures pour arriver à ce résultat.

Après le tannage, le cuir, séché à l'air, tel qu'on le trouve dans le commerce, contient $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{6}$ d'eau qu'il perd plus facilement que la peau.

Tous les nombres qu'on rencontrera dans le courant de ce travail se rapportent donc à la matière sèche absolue contenue dans les échantillons.

Les dosages de carbone et d'hydrogène ont été faits par la méthode ordinaire, en brûlant la matière dans un courant d'oxygène; elle était renfermée dans une nacelle de platine dans laquelle se trouvaient les cendres après la combustion. On connaissait le poids de l'eau hygrométrique contenue dans la matière, et on la retranchait de l'eau recueillie.

L'azote a été transformé en ammoniaque par la chaux sodée et dosé au moyen de l'acide sulfurique titré.

Les dosages des matières salines des cendres ont été effectués d'après les procédés généralement employés en analyse minérale.

On n'a pas tenu compte, dans ces recherches, du phosphore et du soufre qui paraissent entrer dans la constitution des matières gélatineuses, leur proportion étant trop faible pour pouvoir influer sur les résultats définitifs.

Action de la jusée sur la peau.

	Composition centésimale de la peau.	
	Avant l'action de la jusée.	Après l'action de la jusée.
C.	51,43 (1)	52,10 (2)
H.	6,64	6,30
Az.	18,16	15,31
O.	23,06	25,99
Matière minérale.	0,71	0,30
	100,00	100,00

(1) MOYENNE DE DEUX ANALYSES.

Dosages du carbone, de l'hydrogène et des cendres.

1° Matière... 0gr,497 = Mat. sèche... 0gr,402 + Eau hygrom... 0gr,095.

Trouvé :

CO^2...	0gr,759 = C....	0gr,20700; pour 100...	51,49
HO...	0,337		
dont eau hygrom....	0,095		
eau de la matière....	0,242 = H.....	0,02689; pour 100...	6,69

Cendres... 0,003; pour 100... 0,71.

(La fin de cette note et le commencement de la note (2) sont à la page suivante.)

Le séjour dans la jusée avait été de cinq semaines.

	Peau.		C.	H.	Az.	O.	Mat. minér.
	gr		gr	gr	gr	gr	gr
Avant......	86,52	contenant	44,50	5,75	15,71	19,95	0,61
Après......	102,77	»	53,54	6,48	15,73	26,71	0,31
Différ...	+16,25		+9,04	+0,73	+0,02	+6,76	−0,30

Il y a donc eu, pendant ce séjour de cinq semaines dans la jusée, déperdition notable de matières minérales, fixa-

---

2° Matière... 0gr,485 = Mat. sèche... 0gr,3915 + Eau hygro... 0gr,0935.

Trouvé:

	gr		gr	
CO^2 ..	0,7375	= C.....	0,20111;	pour 100... 51,37
HO...	0,3260			
dont eau hygrom....	0,0935			
eau de la matière....	0,2325	= H.....	0,02580;	pour 100... 6,59

Cendres... 0,0028; pour 100... 0,71.

Dosages de l'azote.

(Acide sulf... 10cc = Az... 0gr,175.)

1° Matière... 0gr,495; dont matière sèche... 0gr,3996.

	cc
Titre de l'acide avant.....	31,9
» après.....	18,7
	13,2

Az... 0gr,07241; pour 100... 18,12.

2° Matière... 0gr,495; dont matière sèche... 0gr,3996.

	cc
Titre de l'acide avant.....	32,0
» après.....	18,7
	13,3

Az... 0gr,07273; pour 100... 18,20.

(¹) *Dosage du carbone, de l'hydrogène et des cendres.*

Matière... 0gr,481 = Mat. sèche... 0gr,402 + Eau hygrom... 0gr,079.

Trouvé:

	gr		gr	
CO^2...	0,768	= C.....	0,20945;	pour 100... 52,10
HO...	0,307			
dont eau hygrom....	0,079			
eau de la matière....	0,228	= H.....	0,02533;	pour 100... 6,30

Cendres... 0,001; pour 100... 0,30.

(La fin de cette note est à la page suivante.)

tion d'une matière dont la composition, calculée d'après la différence, en ne tenant compte que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, est

C.	54,72
H.	4,41
O.	40,87
	100,00

Il n'y a eu ni gain ni perte en azote.

Influence du tannage sur la peau.

L'échantillon de peau sur lequel j'ai opéré a séjourné pendant cinq semaines dans la jusée, ensuite pendant onze mois dans les fosses à tanner. Le tan a été renouvelé trois fois; le tannage était complet.

	Composition centésimale	
	de la peau.	du cuir.
C.	51,43	52,68 (1)
H.	6,64	5,65
Az.	18,16	9,07
O.	23,06	31,67
Matière minérale.	0,71	0,93
	100,00	100,00

Dosage de l'azote.

(Acide sulf... 10^{cc} = Az... $0^{gr},175$.)

Matière... $0^{gr},500$; dont matière sèche... $0^{gr},402$.

	cc
Titre avant.	31,9
» après.	20,7
	11,2

Az... $0^{gr},06154$; pour 100... 15,31.

(1) Moyenne de deux analyses.

Dosages du carbone, de l'hydrogène et des cendres.

1° Matière... $0^{gr},507$ = Mat. sèche... $0^{gr},4297$ + Eau hygr... $0^{gr},0773$.

(La fin de cette note est à la page suivante.)

	gr		C. gr	H. gr	Az. gr	O. gr	Mat. minér. gr
Peau...........	31,37	conten.	16,14	2,08	5,70	7,23	0,22
Ont donné, cuir..	57,38	Id.	30,23	3,24	5,21	18,17	0,53
Différence...	+26,01		+14,09	+1,16	−0,49	+10,94	+0,31

	gr		C. gr	H. gr	Az. gr	O. gr	Mat. minér. gr
Cuir............	100,00	conten.	52,68	5,65	9,07	31,67	0,93
Prov^{t} de peau...	54,67	Id.	28,12	3,63	9,93	12,60	0,39
Différence.....	+45,33		+24,56	+2,02	−0,86	+19,07	+0,54

Il y a donc eu, pendant le tannage, perte d'azote. Cette

Trouvé:

CO^2...	$0^{gr},8285$	= C..... $0^{gr},22598$; pour 100...	52,59
HO...	0,2985		
dont eau hygrom....	0,0773		
eau de la matière...	0,2212	= H..... 0,02458; pour 100...	5,72

Cendres... 0,004; pour 100... 0,93.

2° Matière... $0^{gr},509$ = Mat. sèche... $0^{gr},4289$ + Eau hygro... $0^{gr},0801$

Trouvé:

CO^2...	$0^{gr},830$	= C..... $0^{gr},22633$; pour 100...	52,77
HO...	0,2955		
dont eau hygrom....	0,0801		
eau de la matière...	0,2154	= H..... 0,02393; pour 100...	5,58

Cendres... 0,004; pour 100... 0,93.

Dosages de l'azote.

(Acide sulf... 10^{cc} = Az... $0^{gr},175$.)

1° Matière... $0^{gr},521$; dont matière sèche... $0^{gr},436$.

	cc
Titre de l'acide, avant......	31,80
» après......	24,55
	7,25

Azote... $0^{gr},03972$; pour 100... 9,11.

2° Matière... $0^{gr},543$; dont matière sèche... $0^{gr},4544$.

	cc
Titre de l'acide, avant......	32,0
» après......	24,5
	7,5

Azote... $0^{gr},041016$; pour 100... 9,03.

perte est expliquée par la présence, dans le jus de tan qui a servi, d'une quantité notable de sels ammoniacaux. Il y a eu, en outre, fixation de substances minérales et d'une matière dont la composition, calculée d'après la différence entre la peau et le cuir, en ne tenant compte que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, serait

C................	53,80
H................	4,42
O................	41,78
	100,00

Dans l'expérience précédente, on remarque que 100 de cuir contiennent 0,86 d'azote de moins que la peau qui a fourni les 100 de cuir. Il est impossible de croire qu'il y a eu, pendant le tannage, soustraction pure et simple d'azote. Il est bien plus probable qu'une quantité de peau correspondante à l'azote disparu a été décomposée et, par là, enlevée à l'échantillon. Dans ce cas, qu'il est difficile de ne pas admettre, la diminution de 0,86 d'azote proviendrait d'une diminution de 4,73 de peau. En partant de ce raisonnement, on trouve que

			C.	H.	Az.	O.	Mat. minér.
Cuir...........	gr 100,00	conten.	gr 52,68	gr 5,65	gr 9,07	gr 31,67	gr 0,93
Prov^t de peau...	49,93	Id.	25,68	3,32	9,07	11,51	0,35
Différence.....	+50,07		+27,00	+2,33	0,00	+20,16	+0,58

La composition centésimale de la matière fixée, en ne tenant toujours compte que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, devient alors

C................	54,56
H................	4,71
O................	40,73
	100,00

Elle est très-approximativement la même que celle de la

matière fixée pendant le traitement par la jusée, qui est

C...............	54,72
H...............	4,41
O...............	40,87
	100,00

La composition du tannin, calculée d'après la formule $C^{27}H^{22}O^{17}$, généralement adoptée, est

C...............	52,42
H...............	3,56
O...............	44,02
	100,00

Il résulte de ces recherches que le cuir ne peut pas se représenter par de la peau plus du tannin, avec ou sans soustraction d'eau; que la matière qui se fixe sur la peau, soit pendant le traitement par la jusée, soit pendant le tannage, présente une composition notablement différente de celle du tannin, et s'en distingue surtout par une proportion moindre d'oxygène et un excès relatif d'hydrogène. Que faut-il conclure de ce résultat? Le tannin, en s'unissant à la peau, se dédouble-t-il en des produits d'oxydation et en la matière tannante? Cette supposition est la plus vraisemblable, et les résultats obtenus paraissent la confirmer entièrement.

La peau, pendant le tannage, perd de la matière grasse. Avant le tannage, on en a trouvé 1,058 pour 100, après, il n'y en avait plus que 0,658. Les propriétés physiques de la peau et du cuir sont très-différentes. La peau a une structure fibreuse; celle du cuir est spongieuse. La peau peut absorber, en se gonflant considérablement, trois et jusqu'à quatre fois son poids d'eau. Le cuir en absorbe à peine une fois et demie son poids, et son volume n'augmente pas; il a, par contre, pour le suif presque bouillant une faculté d'imbibition qui manque à la peau. Un morceau

de cuir de 150 grammes a absorbé 124 grammes de suif, un poids presque égal au sien; 100 de peau épuisée par l'eau bouillante laissent un résidu insoluble de 3,35. Le résidu laissé par le cuir s'élève à 48 pour 100.

Le tanneur estime qu'en moyenne 100 de peau fraîche donnent près de 60 de cuir bien tanné. Cette estimation s'accorde très-bien avec mes recherches, attendu que j'ai trouvé que 100 de peau fraîche, contenant environ 30 de matière sèche, donnent à peu près 60 de cuir.

Il m'a paru intéressant de comparer au cuir, résultant de l'action du tannin sur la peau, le composé qu'on obtient en précipitant, par le tannin du commerce, une solution de gélatine extraite de la peau. Malgré des tentatives réitérées, dans lesquelles je variais le mode d'opération, je n'ai pu pendant longtemps réussir à me procurer ce composé. Dans toutes les expériences tentées à cet égard, j'ai obtenu, par le mélange des deux solutions, une liqueur d'un aspect laiteux qui, d'abord, passait à travers tous les filtres, de quelque nature qu'ils fussent, puis les bouchait si complétement, qu'aucune goutte de liquide ne les traversait plus. Par un repos de quelques heures, ce liquide laiteux devenait opalescent et un précipité s'était déposé, en quelque sorte sous forme de réseau, sur les parois du vase; mais il s'y attachait si fortement, qu'il était absolument impossible de le détacher sans le détruire.

J'imaginai alors d'opérer la précipitation dans un vase à parois graissées : 1 gramme de gélatine extraite de la peau et contenant $0^{gr},900$ de matière sèche [1] a été dissous à l'ébullition dans 250 centimètres cubes d'eau. Après le refroidissement, on a versé cette solution dans une capsule en porcelaine dont les parois étaient recouvertes d'une couche de suif; on y a versé goutte à goutte [2], en

---

[1] On a déterminé la matière sèche sur $0^{gr},500$ de la même gélatine.

[2] On sait que la composition du précipité que forme le tannin avec la

agitant continuellement, 100 centimètres cubes d'une solution contenant 1^{gr},25 de tannin de commerce. Il s'est formé un précipité très-volumineux qui s'est rassemblé au fond. Au bout de vingt-quatre heures, on a décanté la liqueur fortement opalescente qui n'a plus rien laissé déposer. (Cette liqueur ne devait plus contenir qu'une quantité insignifiante du précipité.) On a introduit le précipité dans une capsule de platine tarée, où, sous l'influence d'une température ne dépassant pas 40 degrés, il s'est pris en une masse glutineuse qu'on a lavée longtemps en la malaxant avec de l'eau et puis avec de l'éther, afin d'enlever le suif qui aurait pu s'y adhérer. On a séché d'abord à une douce température, puis à 100 degrés; on a obtenu une masse boursouflée, écailleuse, qui a pesé 1^{gr},585. 100 de gélatine se combinent donc, dans les conditions que je viens d'exposer, à 76,11 de tannin. La peau, comme on l'a vu plus haut, augmente, pendant le tannage, d'une quantité plus considérable, d'environ le double de son poids. Il est vrai que le cuir contient une petite quantité de tannin non combiné qu'on peut en extraire au moyen de l'eau; mais la proportion en est trop faible pour influer sur sa composition. Le précipité formé par le tannin avec la gélatine diffère donc notablement, par sa composition, de la combinaison qu'il forme avec la peau.

Dans une autre expérience se rattachant à ces recherches, j'ai fait séjourner, dans des dissolutions de tannin, des plaques minces de colle forte du commerce. Ces plaques, gonflées par l'eau, ont pris au bout de quelques heures une coloration plus foncée à la surface, et leur ténacité a paru être un peu plus grande. Une immersion plus longue n'y a pas apporté de modification. Elles n'ont

---

gélatine, varie suivant que l'on emploie ou non un excès de tannin. Dans l'expérience présente, j'ai cherché à rendre la composition constante en ne faisant agir le tannin que goutte à goutte. De cette manière la gélatine était toujours en excès jusqu'à sa complète précipitation.

donc éprouvé qu'une sorte de tannage superficiel qui, probablement, formait une couche impénétrable au tannin. La structure cellulaire de la peau paraît donc être une condition indispensable au tannage ([1]).

On a proposé de doser le tannin en plongeant dans une dissolution qui en contient, un morceau de peau qu'on pèse avant et après l'absorption. Voici la manière la plus commode pour procéder avec exactitude à ce dosage. On choisit un morceau de peau peu épais qu'on laisse sécher à l'air; on le divise en deux parties qu'on pèse en même temps. La partie la plus petite, pesant de 2 à 5 grammes, est coupée en lanières et introduite dans un tube qu'on place au bain de cire, entre 100 et 110 degrés. Quand le poids ne varie plus, ce qui exige un temps assez long, quelquefois jusqu'à trente heures, on le pèse rapidement dans le tube qu'on tient bouché. Ces précautions sont indispensables, parce que la peau ainsi séchée est très-avide d'humidité. On connaît ainsi le poids de la matière sèche contenue dans le morceau, et, par un calcul très-simple, on arrive à connaître le poids de la matière sèche de l'autre morceau.

Quant à ce dernier, qui doit peser environ 6 à 10 grammes et présenter une surface totale de près de 1 décimètre carré, on le plonge dans l'eau pendant quelques heures, puis dans de l'eau aiguisée d'environ $\frac{1}{20}$ d'acide acétique. Quand la peau est bien gonflée, on prépare la solution de tannin à essayer. On divise autant que possible la matière à analyser, on en pèse une quantité qu'on croit devoir contenir environ $0^{gr},500$ à 1 gramme de tannin (soit, dans le cas d'un tan d'écorce de chêne, 10 à 20 grammes); on laisse digérer une heure avec de l'eau approchant de la

---

([1]) J'ai cherché à faire une espèce de cuir artificiel, en imbibant de gélatine des fibres végétales, telles que toile, papier, et soumettant au tannage les échantillons ainsi préparés. Mais l'action du tannin n'a été que superficielle, même après un contact très-prolongé.

température de l'ébullition, en agitant de temps en temps. On porte alors à l'ébullition pendant une minute ou deux et on décante. On répète encore deux fois ce traitement sur le résidu qui est alors complétement épuisé. On introduit dans un flacon à large goulot, bouché à l'émeri, le morceau de peau gonflé sur lequel on verse les liqueurs refroidies, chargées de tannin, dont le volume doit être d'environ 250 centimètres cubes. Le morceau de peau doit être entièrement immergé, et le flacon plein et bien bouché.

Au bout de trente heures, tout le tannin est absorbé; on retire alors le morceau de peau, on le lave à l'eau et on le sèche à l'air. On le pèse dans cet état, et, immédiatement après la pesée, on en coupe un petit morceau qu'on pèse à son tour et dans lequel on détermine la matière sèche, comme il a été dit plus haut. La différence de poids du morceau avant et après l'action du tannin donne la quantité de ce dernier.

On comprendra la nécessité des précautions qui rendent ce procédé peu pratique, en songeant à l'altérabilité du tannin en dissolution et à la grande variabilité de la proportion d'eau retenue par la peau. Cette proportion change en effet avec l'état hygrométrique de l'atmosphère; à l'état de dessiccation apparente, cette quantité d'eau peut aller jusqu'à $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{4}$ du poids de la peau. J'insiste sur ces détails pour faire voir que, si l'on n'en tient pas compte, on peut arriver à des résultats tout à fait inexacts. Cependant, malgré ces précautions, ce procédé ne peut servir qu'à donner des résultats comparatifs, puisque, d'après les expériences que j'ai faites sur le tannage, le tannin change de nature en se combinant à la peau.

On a employé, pour le dosage du tannin, d'autres procédés fondés sur sa précipitation par des sels métalliques, notamment l'acétate de plomb et les sels de peroxyde de fer, ou encore sur la réduction qu'il produit sur certains composés, comme par exemple le permanganate de po-

tasse. Tous ces procédés sont plus ou moins incertains, le tannin se trouvant, dans la plupart des cas, mêlé à des substances qui influent sur la réaction.

Pour avoir une idée plus exacte de la composition de la peau, j'en ai fait l'analyse immédiate. Elle a été coupée en lanières très-minces et mise à bouillir dans un ballon avec de l'eau distillée. Au bout de quatre à cinq heures on décantait l'eau chargée de gélatine et des autres produits solubles; il a fallu trente-cinq à quarante heures d'ébullition. La partie qui ne s'était pas dissoute et qui conservait, à l'état humide, la forme primitive des lanières, a été desséchée et pesée. On a obtenu, pour 100 de peau,

Matières insolubles.		3,348
qui sont formées de tissu cellulaire, de matières minérales et de matière grasse.		
Matières minérales insolubles.	0,167	0,268
Matière grasse non enlevée par l'eau. .	0,101	
Tissu cellulaire, par différence.		3,080

La matière grasse a été déterminée en traitant la peau par le sulfure de carbone, et laissant digérer pendant plusieurs jours. On a obtenu, pour 100 de peau :

Matière grasse	1,058

100 de peau contiennent en outre :

Matières minérales.	0,467

et sont formés par conséquent de :

Tissu cellulaire non attaquable par l'eau bouillante.		3,080
Matière grasse		1,058
Matières minérales solubles dans l'eau bouillante.	0,300	0,467
Matières minérales insolubles dans l'eau bouillante.	0,167	
Matière transformable en gélatine, par différence		95,395
		100,000

Présumant que le tissu cellulaire de la peau pouvait se rapprocher du tissu cellulaire des végétaux, de la cellulose qu'on a constatée dans les tissus des animaux inférieurs, et que M. Peligot a signalée comme existant à l'état de combinaison ou de mélange dans la chitine extraite des vers à soie [1], on l'a mis en digestion dans le réactif de Schweitzer, qui l'a dissous presque entièrement au bout de quelques jours. L'acide acétique a précipité de cette dissolution un corps filamenteux semblable au précipité que donne la cellulose dans les mêmes conditions.

Pensant que ce corps s'était dissous à la faveur de l'ammoniaque contenue dans la liqueur de Schweitzer, je fis séjourner dans l'ammoniaque pure le tissu insoluble obtenu; mais je constatai que, dans ce cas, il n'y avait point de dissolution. C'est donc bien au réactif cupro-ammoniacal qu'est due l'action dissolvante.

Mais le corps ainsi obtenu contient environ 15 pour 100 d'azote. Il diffère donc essentiellement, au point de vue chimique, de la cellulose dont il se rapproche beaucoup par son état physique, et par le rôle qu'il joue dans l'organisation animale. Je publierai, dans un article spécial, mes recherches sur ce corps dont les propriétés n'ont pas encore, à ma connaissance, été étudiées.

M. Payen a publié [2] des recherches sur la composition immédiate du cuir. Il en a retiré une matière soluble dans l'eau froide, formée de tannin et d'une matière azotée; une matière soluble dans l'eau ammoniacale formant la partie la moins résistante du cuir, et une matière insoluble dans l'ammoniaque formant la partie la plus résistante, le squelette du cuir, pour ainsi dire. J'ai repris en partie ces expériences et je suis arrivé à des résultats semblables. J'ai constaté, en outre, la solubilité, dans l'eau

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 83.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIII, p. 933.

bouillante, de la partie que M. Payen dissolvait dans l'ammoniaque. Mais, de cette manière aussi, elle s'altère par l'évaporation et laisse déposer des flocons bruns.

M. Payen suppose que dans le derme non tanné il existe des parties résistantes fortement agrégées et des parties douées d'une agrégation plus faible. C'est à la préexistence de ces deux parties qu'il attribue l'existence des parties de résistances différentes qu'on trouve après le tannage. Sur ce point, mon opinion diffère de celle de M. Payen.

La peau ne paraît pas pouvoir se diviser, comme le cuir qu'elle forme, en deux parties de résistances inégales (abstraction faite de la petite quantité du réseau cellulaire qui forme le squelette du derme). Quand on fait bouillir la peau avec de l'eau, on en extrait aisément toute la gélatine, et celle obtenue au commencement est identique avec celle obtenue à la fin.

La supposition la plus vraisemblable est que le derme subit, pendant le tannage, une altération lente qui s'arrête quand la saturation par le tannin s'effectue. Il peut arriver ainsi que la partie non altérée forme la matière qui résiste à l'action des dissolvants et la partie altérée celle qui s'y dissout. Mais il est presque impossible de faire des recherches directes pour prouver cette opinion.

Sur un autre point encore, je me trouve en désaccord avec M. Payen. Dans ses expériences, la peau a absorbé une quantité de tannin bien moins considérable que dans celles que j'ai faites, et, contrairement à son opinion, j'ai trouvé que la peau exige pour se saturer une plus forte proportion de tannin que la gélatine qu'on en extrait. Cela explique pourquoi je n'ai trouvé que 9 pour 100 d'azote dans le cuir, tandis que M. Payen en a trouvé 13. Il est vrai que l'épaisseur du derme influe beaucoup sur la proportion du tannin qu'il absorbe, cette proportion diminuant quand l'épaisseur augmente.

Changements éprouvés par les matières minérales de la peau, pendant les trois phases qu'elle traverse pour être convertie en cuir.

Si l'on considère maintenant les changements qui s'effectuent dans les matières minérales de la peau pendant les opérations qu'on lui fait subir, on arrive à des résultats qui, pour ne produire aucune influence sur les propriétés du cuir, ne présentent pas moins un certain intérêt. On a vu plus haut, quand j'ai donné la composition centésimale de la peau avant et après la jusée et après le tannage, que la quantité de cendres variait considérablement après chaque phase de la fabrication du cuir. J'ai remarqué que ces variations ne sont pas constantes et qu'elles diffèrent d'un échantillon à l'autre, suivant l'épaisseur de celui-ci, et aussi suivant le temps pendant lequel on les a soumis aux opérations correspondantes à ces variations. Cependant ces changements se font toujours dans le même sens et sont toujours de même nature. Je vais exposer, pour en donner une idée, les résultats que j'ai obtenus en analysant les cendres de trois échantillons, pris sur la même peau, dont l'un a été brûlé à l'état de peau, l'autre après avoir séjourné cinq semaines dans la jusée et le troisième après le tannage complet, le séjour dans la jusée ayant été également de cinq semaines et celui dans les fosses à tanner de quatorze mois [1].

La combustion d'une quantité considérable de matière est difficile, même au moufle, auquel j'ai renoncé, dès les premiers essais.

J'ai obtenu les meilleurs résultats en carbonisant peu à peu la matière, coupée en petits morceaux. Je me servais

---

[1] Je n'ai pas fait une analyse complète de ces cendres; je me suis borné à y doser les principes essentiels, mon intention n'étant que de faire voir le sens dans lequel les changements s'opèrent.

d'une large capsule de platine chauffée par un bec de Bunsen. Le charbon très-léger et boursouflé que j'obtenais était broyé dans un mortier et de nouveau introduit, par petites portions, dans la capsule où sa combustion s'effectuait assez facilement, et sans que la capsule fût attaquée d'une manière sensible.

Les cendres obtenues ont été traitées par l'acide chlorhydrique; la partie insoluble, composée de sable et d'argile, séparée par le filtre, le liquide évaporé à siccité pour séparer la silice dissoute, puis la chaux précipitée au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. L'acide phosphorique a été précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en se servant de l'acide citrique pour dissoudre le fer et l'alumine ([1]). Après la séparation de l'acide phosphorique, on a évaporé la liqueur surnageante et l'on a chauffé dans une capsule de platine le magma obtenu, afin de détruire l'acide citrique ([2]). Le résidu, dissous par un excès d'acide chlorhydrique et sursaturé par l'ammoniaque, a laissé déposer le fer et l'alumine qu'on a immédiatement séparés par le filtre. La liqueur claire laissait déposer, au bout de deux jours, tout le manganèse ([3]). On séparait l'excès de magnésie au moyen du carbonate d'ammoniaque, addi-

---

([1]) On obtient ainsi, pour l'acide phosphorique, des résultats sinon tout à fait exacts, du moins très-approchés. J'ai du reste, dans ces analyses, cherché à atténuer, autant que possible, les causes d'erreur inhérentes à ce procédé que nous employons depuis longtemps au laboratoire de M. Boussingault, où il a souvent été contrôlé.

([2]) Quand on dose l'acide phosphorique par le procédé que j'ai employé, et qu'on n'a pas une quantité de matière suffisante pour diviser la liqueur en deux parties, cette manière d'opérer est à recommander. Seulement, dans ce cas, le dosage de la magnésie devient impossible.

([3]) Cette manière commode de séparer quantitativement le fer et l'alumine du manganèse m'a constamment donné de très-bons résultats, quand je n'avais affaire qu'à de très-petites quantités de matière, et que j'opérais sur des liqueurs très-étendues. Le fer et l'alumine ne retenaient aucune trace de manganèse, et celui-ci se précipitait entièrement, au bout de deux jours, de la dissolution ammoniacale.

tionné d'ammoniaque, et la liqueur filtrée donnait, après l'expulsion des sels ammoniacaux, les alcalis à l'état de chlorures.

Voici les résultats obtenus :

1° Peau épilée et nettoyée avant l'action de la jusée :

Matière brûlée, $49^{gr},3$ (¹).

		Pour 100 de peau.
Cendres	$0^{gr},330$	0,6693
qui ont donné :		
Silice soluble dans l'acide chlorhydrique	0,022	0,0446
Sulfate de chaux, $0^{gr},208$ = chaux	0,0856	0,1736
Pyrophosph. de magnés., $0^{gr},076$, = Acide phosphorique	0,0480	0,0974
Oxyde de fer et alumine	0,046	0,0930
Oxyde de manganèse	non dosé	»
Chlorures alcalins	0,068	0,1380

2° Peau ayant séjourné pendant cinq semaines dans la jusée :

Matière brûlée, $79^{gr},27$, provenant de $66^{gr},73$ de peau.

		Pour 100 de peau.
Cendres	$0^{gr},325$	0,4870
qui ont donné :		
Silice soluble dans l'acide chlorhydrique	0,001	0,0015
Sulfate de chaux, $0^{gr},044$ = chaux	0,0181	0,0271
Pyrophosph. de magnés., $0^{gr},076$, = Acide phosphorique	0,0481	0,0721
Oxyde de fer et alumine	0,031	0,0464
Oxyde salin de manganèse	0,001	0,0015
Chlorures alcalins	0,043	0,0644

3° Cuir (peau qui a subi pendant cinq semaines l'ac-

(¹) Ici encore tous les nombres se rapportent à la matière sèche absolue contenue dans les échantillons.

tion de la jusée, et qui a ensuite séjourné pendant quatorze mois dans les fosses à tanner) :

Matière brûlée, $89^{gr},23$, provenant de $45^{gr},14$ de peau :

		Pour 100 de peau.
Cendres	gr 0,450	0,9969
qui donnent :		
Silice soluble dans l'acide chlorhydrique	0,011	0,0243
Sulfate de chaux, $0^{gr},152$ = chaux.	0,0626	0,1386
Pyrophosph. de magnés., $0^{gr},219$, = Acide phosphorique	0,1387	0,3074
Oxyde de fer et alumine	0,031	0,0686
Oxyde salin de manganèse	0,002	0,0044
Chlorures alcalins	0,200	0,4431

100 de peau ont donné à l'analyse :

	CENDRES.	SILICE soluble dans H Cl.	CHAUX.	ACIDE PHOSPHORIQUE.	ALUMINE et OXYDE DE FER.	OXYDE SALIN de manganèse.	CHLORURES ALCALINS.
Avant l'action de la jusée.	0,6693	0,0446	0,1736	0,0974	0,0930	non dosé	0,1380
Après le séjour dans la jusée	0,4870	0,0015	0,0271	0,0721	0,0464	0,0015	0,0644
Perte par l'action de la jusée	0,1823	0,0431	0,1465	0,0253	0,0466	»	0,0736
Après le tannage	0,9969	0,0243	0,1386	0,3074	0,0686	0,0044	0,4431
Gain pendant le tannage (en partant de la jusée)	0,5099	0,0228	0,1115	0,2353	0,0222	0,0029	0,3787
Différence entre la peau avant la jusée et la peau après le tannage	+0,3276	−0,0203	−0,0350	+0,2100	−0,0244	»	+0,3051

Il résulte du tableau précédent que, par l'action de la jusée, il y a diminution de tous les principes minéraux contenus dans la peau. Cette diminution porte surtout sur la quantité de silice soluble qui disparaît presque entièrement, sur la chaux qui est réduite à des proportions très-faibles, sur l'oxyde de fer et l'alumine, et sur les sels alcalins. Il n'y a qu'une perte peu considérable en acide phosphorique.

Pendant le séjour dans les fosses à tanner, la peau reprend de tous les principes qu'elle avait perdus dans la jusée. Le gain est, pour certains d'entre eux, plus faible, pour d'autres plus considérable, que ne l'avait été la perte. L'augmentation porte surtout sur l'acide phosphorique et sur les sels alcalins.

Ces conclusions, auxquelles j'étais arrivé dans une première série d'analyses, me parurent d'abord assez singulières. La disparition et la reprise de la silice soluble, et l'augmentation considérable d'acide phosphorique me frappèrent surtout. Je refis donc, pour plus de sûreté, les dosages sur une autre série d'échantillons, et j'obtins ainsi les résultats que je viens d'exposer.

Les premières analyses ont été faites sur une peau très-peu épaisse, venant d'une génisse. Les proportions des matières minérales sont très-différentes dans les trois phases de la fabrication de celles trouvées dans l'analyse précédente, qui a été faite sur une peau de bœuf très-épaisse. Ces différences sont réelles, elles dépassent de beaucoup la limite des erreurs d'observation. Je ne donne que le résumé de cette autre série d'analyses.

	100 de peau ont donné à l'analyse :					
	CENDRES.	SILICE soluble dans H Cl.	CHAUX.	ACIDE PHOSPHORIQUE.	ALUMINE et OXYDE DE FER.	CHLORURES ALCALINS.
Avant l'action de la jusée...........	0,4670	0,0311	0,1212	0,0892	0,0704	0,1102
Après le séjour dans la jusée.........	0,3816	0,0078	0,0000	0,0746	0,0644	0,0601
Perte par l'action de la jusée.........	0,0854	0,0233	0,1212	0,0146	0,0060	0,0501
Après le tannage....................	1,0191	0,0263	0,1583	0,1463	0,0959	0,2997
Gain pendant le tannage (en partant de la jusée).........................	0,6375	0,0185	0,1583	0,0717	0,0315	0,2396
Différence entre la peau avant la jusée et après le tannage................	+0,5521	−0,0048	+0,0371	+0,0571	+0,0255	+0,1895

Ici encore on remarque, après le séjour dans la jusée, la disparition de la plus grande quantité de la silice soluble, celle de la chaux, dont on n'a plus retrouvé une trace, et la diminution des sels alcalins. L'acide phosphorique, l'oxyde de fer et l'alumine n'ont pas varié sensiblement. Le tannage a fait reprendre à la peau de tous les principes perdus, et, dans ce cas encore, on remarque l'augmentation de l'acide phosphorique et des sels alcalins.

En cherchant à m'expliquer ces variations que subissent les peaux dans les matières minérales pendant les opérations du tannage, je fus conduit à examiner les cendres du tan frais et celles du même tan ayant subi un contact prolongé avec la liqueur acide dans les fosses à tanner et à gonfler. Il n'y a aucun rapport numérique exact à établir entre les quantités de substances minérales gagnées ou perdues par la peau, et celles perdues ou gagnées par le tan, la proportion des matières minérales du tan étant beaucoup plus forte que celle des peaux avec lesquelles il a été mis en contact, d'autant plus que l'on renouvelle ce tan à plusieurs reprises. Cependant il résulte, des analyses comparées que j'ai faites des cendres, que les matières minérales qui diminuent dans le tan sont précisément celles qui augmentent dans la peau.

Voici les résultats de ces analyses :

	100 de tan sec ont donné :		
	Avant le séjour dans les fosses.	Après le séjour dans les fosses.	Différence.
Cendres...........	5,4816	5,4820	+ 0,0004
Silice soluble.......	0,0218	0,0224	+ 0,0006
Chaux	2,9426	3,2668	+ 0,3242
Acide phosphorique..	0,0814	0,0483	— 0,0331
Magnésie..........	0,1521	0,1362	— 0,0159
Fer et alumine......	0,5688	0,5067	— 0,0621
Chlorures alcalins...	1,0550	0,7264	— 0,2286

On remarque surtout, dans ce tableau, la diminution de

l'acide phosphorique et des alcalis dont on avait remarqué l'augmentation dans la peau pendant le tannage et l'accroissement très-notable de la proportion de chaux. Ce dernier résultat, qui m'avait d'abord étonné, s'explique de la manière suivante.

L'eau dont on se sert dans la tannerie d'où j'ai tiré les matières nécessaires à mes expériences est très-calcaire. Aucun doute que la chaux de cette eau ne se soit fixée sur le tan à l'état de tannate, qui, quoique soluble dans l'acide acétique du jus de tan aigri, aura été retenu dans le tan par un phénomène du genre de ceux qui déterminent l'absorption de certains sels par le noir animal, par exemple. Cette opinion est confirmée par le fait que le jus de tan examiné contenait moins de chaux que l'eau employée à sa préparation. M. Graham a trouvé que la peau se prêtait à la dialyse et que le cuir s'y refusait; mais cette propriété n'explique pas la déperdition et la fixation des matières minérales par les opérations du tannage.

Que peut-on conclure de tous ces résultats? Je ne vois qu'une chose, c'est qu'il existe dans les tissus organisés une force de sélection plus prononcée pour certaines substances que pour d'autres, qui est à distinguer des faits d'endosmose et de dialyse, et que cette force appartient aux tissus eux-mêmes, et n'a pas besoin du phénomène vital pour se manifester dans toute son étendue.

Sur les produits de la décomposition du tannin dans les fosses à tanner.

Dans ces recherches sur le tannage, j'ai été naturellement conduit à examiner le liquide acide qui, après l'absorption du tannin par la peau, se trouve dans les fosses à tanner. Ce liquide présente des degrés d'acidité très-différents, suivant le degré de tannage de la peau sur laquelle il a séjourné, et en raison inverse de ce degré de tannage. Je vais donner quelques explications qui feront comprendre

la cause de ces différences. Ces explications consisteront en une description succincte du procédé employé pour le tannage proprement dit.

Les peaux, au sortir de la jusée, sont fortement gonflées et leurs cellules, remplies d'eau, se prêtent avec facilité au travail endosmotique qui doit amener le tannin dans leur intérieur. Elles n'ont absorbé dans la jusée qu'une petite quantité de tannin. Au moment où elles sout mises dans les fosses à tanner, elles ont donc un pouvoir absorbant considérable. Aussi, quand, au bout de deux à trois mois, on les en retire, le tan et le liquide surnageant ne contiennent plus qu'une quantité insignifiante de tannin, et ne présentent qu'une acidité assez faible, le tannin ayant été absorbé avant qu'une décomposition notable ait pu se produire. Les peaux ne sont alors tannées que superficiellement; on les introduit dans de nouvelles fosses avec d'autre tan frais. Mais, dans ces secondes fosses, l'absorption est plus lente, parce que la surface tannée se prête moins facilement à l'échange des liquides qui se trouvent à l'intérieur et à l'extérieur de la peau. Dans ce cas, une proportion assez forte de tannin se décompose avant d'avoir pu se fixer, aussi la liqueur surnageante a-t-elle une saveur acide très-prononcée. Dans les troisièmes fosses, dans les quatrièmes surtout, la quantité de tannin absorbé diminue progressivement et inversement augmente la teneur du jus en acide. Voilà d'où viennent les différences observées dans l'acidité du jus de tan des fosses successives.

Je vais exposer maintenant le mode probable de formation de ces acides et leur nature.

Leur origine n'est pas douteuse, ils dérivent évidemment du tannin, puisque leur quantité est proportionnelle à la quantité de tannin non absorbé; ils n'en dérivent pas par un phénomène d'oxydation, puisque leur formation a lieu à l'abri du contact de l'air.

Ces acides sont, suivant l'ordre de leur prédominance, l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide gallique, l'acide formique et l'acide carbonique.

La présence de ces acides peut s'expliquer par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{27}H^{22}O^{17}}_{\text{Tannin.}} + \underbrace{14H^2O}_{\text{Eau.}}$$

$$= \underbrace{5C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique}} + \underbrace{4C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{2CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

et

$$\underbrace{C^{27}H^{22}O^{17}}_{\text{Tannin.}} + \underbrace{5H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6 + H^2O}_{\text{Glucose.}} \ (^1).$$

C'est là l'origine probable de la plus grande quantité de ces acides ; il en est une autre fixée et qui échappe à l'observation directe ; j'en fais mention parce qu'elle est vraisemblable et qu'elle indiquerait un mode de décomposition du tannin d'un nouveau genre, mais il n'a pas été possible de la démontrer.

J'ai fait voir que le tannin ne se combine pas intégralement à la peau, mais que ce qui se fixe sur la peau consti-

---

(1) La présence du glucose a été constatée en précipitant la liqueur par le sous-acétate de plomb, et en la faisant réagir, après séparation de l'excès de plomb, sur la liqueur de Fehling. On a obtenu une très-forte réduction.

Je ferai observer en passant que ces recherches tendent à rendre au tannin sa nature de glucoside qu'on lui a contestée dans ces derniers temps. En effet l'acide gallique se forme dans les fosses à l'abri du contact de l'air: un phénomène d'oxydation n'est donc pas possible, et l'équation

$$\underbrace{C^{27}H^{22}O^{17}}_{\text{Tannin.}} + 12O = \underbrace{3C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{6CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}},$$

qui enlève au tannin toute prétention à la dénomination de *glucoside*, n'est pas applicable. Celle que je donne est, au contraire, tout à fait d'accord avec les faits observés.

tue une matière moins oxygénée que le tannin. Ne se pourrait-il pas qu'une partie des acides dont je parle soit produite par la décomposition du tannin en la matière tannante moins oxygénée et ces acides plus oxygénés que lui?

Braconnot a fait ([1]) une analyse assez détaillée de la jusée. Il y cite l'acide nancéique (lactique) à l'état de sels de chaux, de magnésie, de potasse, d'ammoniaque, etc.; l'acide acétique, en partie libre, en partie combiné à la chaux, le tannin, l'apothème et une matière gommeuse.

Je n'ai pas refait dans son entier l'analyse de Braconnot, je me suis borné à la recherche des principes pouvant dériver du tannin. L'acide lactique peut s'extraire facilement à l'état de lactate de zinc, que plusieurs cristallisations donnent à l'état de pureté. L'acide acétique se reconnaît avec tous ses caractères dans les produits de la distillation. La présence de l'acide gallique est également facile à mettre en évidence. La liqueur est mise à séjourner, dans un flacon fermé, sur un excès de peau gonflée qui s'empare de tout le tannin; on constate alors les réactions caractéristiques de l'acide gallique sur les sels de fer. J'ai, du reste, remarqué que, quand on chauffe la jusée très-concentrée, le point d'ébullition s'élevant à 120 et jusqu'à 130 degrés, il passe à la distillation une petite quantité d'acide pyrogallique, reconnaissable en ce qu'il donne avec les alcalis, au contact de l'air, une coloration brune. C'est évidemment à la décomposition de l'acide gallique qu'est due la présence de cet acide.

Soupçonnant dans la liqueur distillée l'existence d'acides volatils autres que l'acide acétique, notamment de l'acide formique, on a saturé cette liqueur par le carbonate de plomb et fait cristalliser. Les premiers cristaux déposés étaient de deux espèces: on les a examinés au microscope;

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. L, p. 376.

22.

les uns, très-nombreux, avaient la forme ordinaire de l'acétate de plomb; les autres, clair-semés, se présentaient sous celle du formiate [1]. On a essayé de séparer le formiate de l'acétate par des cristallisations successives, mais on a toujours obtenu, soit en opérant sur le sel de plomb, soit sur celui de baryte, un formiate contenant une notable proportion d'acétate. Des distillations fractionnées ont donné le même résultat, la proportion de l'acide formique étant très-faible comparativement à celle de l'acide acétique. Cependant on a pu obtenir un sel assez riche en formiate pour constater facilement tous les caractères de l'acide formique : réduction instantanée, à la température de l'ébullition, de l'azotate d'argent en argent métallique, du bichlorure de mercure en protochlorure et décoloration très-rapide du permanganate de potasse. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, le sel de plomb a donné une quantité notable d'oxyde de carbone qui, recueilli sur la cuve à mercure, a pu être absorbé par le protochlorure de cuivre ammoniacal. La présence de l'acide formique dans les produits de la fermentation acide du tannin dans les fosses me paraît donc suffisamment constatée.

J'ai constamment remarqué, dans les distillations que j'ai faites à ce sujet, que les dernières portions d'acide acétique distillé avaient à un haut degré l'odeur propre à l'acide propionique. Je n'ai pas cherché à isoler ce dernier acide : l'opération eût été bien pénible, non-seulement parce que l'acide propionique, dans le cas où il y en aurait eu, aurait été mêlé à une quantité très-grande d'acide acétique dont il est difficile à séparer, mais encore parce que les dernières parties du liquide distillé contenaient un peu d'acide pyrogallique. Cependant la présence de l'acide pro-

---

[1] On a examiné comparativement des cristaux d'acétate et de formiate de plomb d'origine certaine.

pionique dans le jus de tan acide me paraît probable, et c'est à lui que je suis tenté d'attribuer l'odeur acide particulière qu'exhalent les tanneries.

Je ne terminerai pas sans remercier mon maître M. Boussingault, dans le laboratoire duquel ce travail a été fait, et qui a bien voulu m'aider de ses conseils dans le cours de mes recherches.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS GLYCÉRIQUES;

Par M. Louis HENRY,
Professeur à l'Université de Louvain.

SUR LA TRIBROMHYDRINE GLYCÉRIQUE.

Dans le cours de recherches que j'ai entreprises sur l'*Isomérie dans les composés glycériques*, recherches dont je compte publier prochainement les résultats, mon attention a été attirée sur la tribromhydrine, $(C^3H^5)Br^3$. Voici les raisons et les circonstances qui m'ont amené à examiner de nouveau ce produit.

Les combinaisons saturées $(C^3H^5)X^3$ du groupement triatomique $(C^3\overset{'''}{H}{}^5)$ peuvent s'obtenir, comme l'on sait, par deux voies ou à l'aide de deux produits différents : la glycérine, $(C^3H^5)(HO)^3$, et l'alcool allylique, $(C^3H^5)HO$.

Comme l'alcool allylique lui-même a pour origine la glycérine dont il dérive par élimination d'un double atome d'hydroxyle (HO), on est en droit de conclure que, dans la glycérine et l'alcool allylique, ainsi que dans leurs nombreux dérivés, existe le même radical (C^3H^5), avec la même constitution et la même structure, quelle que soit du reste celle-ci.

Il suit de là que les composés $(C^3H^5)X^3$ de même composition, des deux séries glycérique et allylique, peuvent

et doivent même, malgré leur différence d'origine, être souvent identiques, tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique.

Il suffira de rapprocher les combinaisons correspondantes de ces deux séries, pour se convaincre de leur étroite analogie ou même de leur identité :

	Série glycérique.		*Série allylique.*	
	Ébullition.		Ébullition.	
$(C^3H^5)Cl^3$	155°	(Berthelot et de Luca)	154°-157°	(Oppenheim)
$(C^3H^5)ClBr^2$.....	200°	Id.	193°	Id.
$(C^3H^5)BrCl^2$.....	176°	Id.	176°	(L. H.)
$(C^3H^5)Br^3$.......	180°	Id.	217°-218°	(Wurtz)
$(C^3H^5)ICl^2$......	204°-205°	(L. H.)	205°-210°	(Simpson)
$(C^3H^5)ClBrI$.. ..	non distillable.	(L. H.)	non distillable.	(L. H.)
$(C^3H^5)(HO)Cl^2$..	178°	(Berthelot)	175°-180°	Id.
$(C^3H^5)(HO)ClBr$.	197°	(Reboul)	197°	Id.
$(C^3H^5)(HO)Br^2$..	219°	(Berthelot et de Luca)	219°	(Markownikoff)
$(C^3H^5)(HO)ClI$ (1).	226°	(Reboul)	216°-220°	(L. H.)

(1) Parmi les combinaisons mentionnées dans cette double liste, quelques-unes sont nouvelles; j'en donnerai prochainement la description et l'analyse.

Ces composés nouveaux sont :

a). Dans la série glycérique : la bichloro-iodhydrine, $(C^3H^5)Cl^2I$, et la chlorobromo-iodhydrine, $(C^3H^5)ClBrI$;

b). Dans la série allylique : le bichlorobromure d'allyle, $(C^3H^5)BrCl^2$, l bichlorohydroxyde, $(C^3H^5)ClCl(HO)$, et le chlorobromohydroxyde d'allyle, $(C^3H^5)BrCl(HO)$, obtenus par la combinaison de l'acide hypochloreux, $Cl(HO)$, avec le chlorure et le bromure d'allyle; le chloro-iodohydroxyde, $(C^3H^5)HOClI$, et le chlorobromo-iodure d'allyle, $(C^3H^5)ClBrI$.

Je signalerai en passant, me réservant de revenir plus tard sur cet objet, la facilité et la netteté avec lesquelles l'acide hypochloreux et le chlorure d'iode s'unissent par addition aux composés allyliques en général. Je crois même avoir obtenu, avec l'alcool allylique et l'acide hypochloreux, une monochlorhydrine, $(C^3H^5)HOCl(HO)$, que je suis en voie d'étudier en ce moment.

Qu'il me soit permis d'ajouter, en terminant, que le trichlorure, $(C^3H^5)Cl^3$, et le bichloro-iodure d'allyle, $(C^3H^5)Cl^2I$, s'obtiennent beaucoup plus simplement et plus aisément *à l'état de pureté*, à l'aide du chlorure d'allyle, sous l'action du chlore ou du chlorure d'iode, qu'à l'aide de l'iodure d'allyle, C^3H^5I, qu'ont employé autrefois M. Oppenheim et M. Simpson.

Je ferai la même remarque pour le tribromure d'allyle : ce corps s'obtient *du premier coup à l'état de pureté*, en combinant le brome au bromure d'allyle, $(C^3H^5)Br$, en solution dans l'éther.

A cette concordance générale (qui ne se constate pas seulement pour la volatilité, mais encore pour d'autres propriétés : l'état physique, la densité, etc.), il n'existe jusqu'ici qu'*une seule exception;* elle est fournie par la tribromhydrine glycérique et le tribromure d'allyle ou l'isotribromhydrine de M. Berthelot.

C'est en 1856 que M. Berthelot fit connaître la tribromhydrine; il l'obtint en faisant réagir le pentabromure de phosphore sur la dibromhydrine ou l'épibromhydrine; il la décrit comme « un liquide pesant, volatil vers 180 degrés, lentement décomposable par l'eau et fumant légèrement à l'air [1]. »

M. Wurtz obtint peu après le tribromure d'allyle, en faisant réagir le brome sur l'iodure d'allyle. C'est un corps solide, cristallisable en prismes brillants, fusibles à + 16 degrés et bouillant à 217-218 degrés [2]. Quelque différents que soient ces corps, ils sont cependant susceptibles de régénérer, l'un et l'autre, dans des conditions déterminées, la glycérine dont ils dérivent d'une manière plus ou moins directe.

L'isomérie de ces deux composés est restée jusqu'à présent sans explication; elle est surtout devenue difficile à interpréter, depuis que M. Oppenheim a démontré l'identité de la trichlorhydrine et du trichlorure d'allyle [3]; elle constitue, aujourd'hui que nous connaissons d'une manière presque complète les dérivés glycériques et allyliques, un fait d'autant plus étrange, qu'il est totalement isolé et d'un caractère tout à fait exceptionnel.

Il m'a paru qu'il ne serait pas inutile de rechercher si cette isomérie constitue un fait bien réel.

Malgré l'autorité d'un nom aussi considérable, en Chi-

---

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 320; 1856.

(2) Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 84; 1857.

(3) Oppenheim, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, t. II, p. 97; 1864.

mie, que celui de M. Berthelot, et la confiance qu'il inspire, j'ai conçu des doutes sérieux sur l'exactitude de ses indications et sur la pureté du produit qu'il a décrit comme étant la tribromhydrine.

On ne retrouve pas en effet, dans l'analyse qu'a donnée M. Berthelot de ce produit, les caractères d'exactitude stricte que présentent d'ordinaire les déterminations de ce chimiste éminent. Voici les chiffres qu'il indique [1] :

C...........	11,0		12,8
H...........	2,1	pour 100	1,8
Br..........	86,2		85,4

Cette analyse est la *seule* qu'ait publiée M. Berthelot, et je crois que jusqu'ici il n'en existe aucune autre. La tribromhydrine est du reste un corps qui ne paraît pas, depuis le moment de son apparition, avoir fixé, du moins au point de vue pratique et expérimental, l'attention des chimistes; car la description qu'en a donnée M. Berthelot a passé, comme il arrive d'ordinaire, sans variation aucune, du Mémoire original où elle est consignée, dans tous les ouvrages de Chimie indistinctement. M. Reboul s'occupa à la vérité, en 1860, de ce produit, et en obtint, sous l'action des alcalis caustiques, l'épibibromhydrine, $C^3H^4Br^2$; mais il ne semble pas que M. Reboul se soit arrêté à examiner la tribromhydrine elle-même : du moins on ne trouve pas de trace de cet examen dans son Mémoire [2].

Si, se laissant guider par l'analogie et la comparaison avec d'autres produits similaires et correspondants, on essaye de déterminer *à priori* quelles doivent être les propriétés que possède la tribromhydrine, on trouve que ces propriétés sont précisément celles qu'assigne M. Wurtz au tribromure d'allyle.

---

(1) Mémoire cité, p. 320.

(2) Reboul, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 42.

Le bibromure d'éthylène $(C^2H^4)Br^2$ et la tribromhydrine $(C^3H^5)Br^3$ ont une composition centésimale à peu de chose près la même ; ces deux corps sont de plus comparables en tous points, au point de vue chimique ; il est naturel qu'ils possèdent des propriétés analogues ; la tribromhydrine doit être solide ou au moins facilement solidifiable, d'autant plus qu'elle est beaucoup moins volatile, et que son poids moléculaire est notablement plus élevé que celui du bromure d'éthylène.

	Composition centésimale.		Poids molécul.	Densité.	Ébullit.	Fus.
$(C^2H^4)Br^2$	C..	12,8	188	2,1629 à +20°	132°	+9°
	H..	2,1				
	Br.	85,1				
$(C^3H^5)Br^3$ (Tribromure d'allyle.)	C..	12,81	281	2,436 à +13°	218°	+16°
	H..	1,78				
	Br.	85,41				

Voilà pour l'*état physique ;* qu'en est-il pour la *volatilité ?*

De la comparaison des composés glycériques chlorés et bromés correspondants, il résulte que, pour chaque atome de brome remplaçant un atome de chlore, le point d'ébullition du produit primitif s'élève d'une vingtaine de degrés environ [1].

---

[1] On constate des relations analogues entre les combinaisons chlorées et bromées de l'éthylène ; toutefois, le poids moléculaire de ces combinaisons étant plus faible que celui des combinaisons glycériques de même nature, l'influence de la substitution du brome au chlore est plus puissante.

	Poids moléculaire.	Ébullition.	Différence.
$C^2H^4Cl^2$........	99	84°,9	47° = 23°,5 × 2
$C^2H^4Br^2$.......	188	132,0	
$C^2H^4 \langle {HO \atop Cl}$	80,5	128,0	27°
$C^2H^4 \langle {HO \atop Br}$	125	155,0	

En général, la différence qui existe sous le rapport de la volatilité, entre

Voici quelques exemples de ces curieuses relations.

	Ébullition.	Différence.
$C^3H^5 < {Cl \atop O}$	118°-119°	20° ou 21°.
$C^3H^5 < {Br \atop O}$	138°-140°	
$C^3H^5 < {Cl^2 \atop HO}$	176°-178°	41° ou 20° × 2.
$C^3H^5 < {Br^2 \atop HO}$	219°	

La trichlorhydrine glycérique bouillant à 155 degrés, la tribromhydrine devrait bouillir à environ 60 degrés au delà, vers 215-220 degrés; c'est à peu près le point d'ébullition du tribromure d'allyle, 217-218 degrés (Wurtz).

De la comparaison de diverses combinaisons éthérées, glycériques et allyliques, il résulte que le remplacement de l'hydroxyle (HO) par 1 atome de brome (Br) ne modifie pas ou ne modifie que faiblement la volatilité du produit primitif.

	Ébullition.	Différence.
$C^3H^5 < {Cl^2 \atop HO}$	176°-178°	0°
$C^3H^5 < {Cl^2 \atop Br}$	176°	
$C^3H^5 < {Br^2 \atop HO}$ (1)	219°	0°
$C^3H^5Br^3$	217°-218°	
$C^3H^5 < {Cl\,Br \atop HO}$	197°	+ 3°
$C^3H^5 < {Cl \atop Br^2}$	vers 200°	

Il suit de là que la dibromhydrine bouillant, suivant

les composés chlorés et bromés d'un même radical, est d'autant plus grande que le poids moléculaire de ce radical est moins élevé.

(1) Composés allyliques.

M. Berthelot, à 219 degrés [1], la tribromhydrine correspondante doit bouillir à cette même température ou à peu près.

Ce sont encore une fois les relations que l'on constate entre le tribromure, $C^3H^5Br^3$, et le dibromohydroxyde d'allyle, $(C^3H^5)HOBr^2$.

Je ferai remarquer enfin qu'il est contraire à toutes les analogies que la dichlorhydrine, $(C^3H^5)(HO)Cl^2$, et la tribromhydrine aient, malgré leur différence notable de poids moléculaire (129 et 281), à peu près le même point d'ébullition (178 et 180 degrés), alors surtout que la dibromhydrine (poids moléculaire, 218) bout à 219 degrés.

L'expérience a justifié mes doutes et pleinement confirmé mes prévisions concernant l'identité du tribromure d'allyle et de la tribromhydrine.

J'ai préparé la tribromhydrine à l'aide du pentabromure de phosphore et de la dibromhydrine *bien pure* [2].

---

(1) Mémoire cité, p. 313.

(2) Ces deux corps ont été employés en quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires; on laisse tomber goutte à goutte la dibromhydrine sur le pentabromure.

La dibromhydrine a été obtenue, d'après le procédé de M. Berthelot, par l'action du tribromure de phosphore sur de la glycérine sirupeuse; on fait arriver petit à petit le tribromure dans la glycérine, légèrement chauffée au commencement de l'opération.

De 1600 grammes environ de tribromure, que j'ai fait réagir sur 1500 grammes de glycérine en trois opérations, j'ai retiré au delà de 800 grammes de dibromhydrine brute.

A la suite des rectifications nécessaires pour obtenir la dibromhydrine à l'état de pureté, j'ai obtenu de ce produit brut une certaine quantité d'un liquide plus dense que l'eau, bouillant au-dessous de 100 degrés; cette portion est en majeure partie du bromure d'allyle, C^3H^5Br; après un traitement par la potasse caustique pour détruire l'acroléine, j'ai pu retirer environ 30 grammes de bromure, bouillant vers 70 degrés. On voit que, sans être notable, la quantité qui se forme de ce produit est très-appréciable.

La formation du bromure d'allyle, dans ces circonstances, est due sans doute, comme celle de l'iodure d'allyle dans l'action des iodures de phosphore sur la glycérine, à la destruction par la chaleur, vers la fin de la première distillation, d'une petite quantité de tribromhydrine qui se formerait comme produit accessoire.

Il est inutile de nous arrêter aux détails de la réaction. L'oxybromure de phosphore a été décomposé par l'eau, et le produit brut a été ensuite agité avec une solution de carbonate sodique pour le débarrasser de l'acide bromhydrique. Il reste, à la suite de ce traitement, un liquide huileux, fortement coloré en rouge brun, très-dense, au-dessus duquel surnage le chlorure de calcium. Après dessiccation, ce produit a été distillé.

Sous l'action de la chaleur, il commence par noircir; pendant toute la durée de la distillation, il se dégage abondamment de l'acide bromhydrique ([1]), le thermomètre monte rapidement à 200-210 degrés, point où le liquide commence à passer pour demeurer fixe pendant toute la durée de l'opération entre 218 et 221 degrés; à la fin, la température indiquée par le thermomètre s'élève notablement; il reste dans la cornue un résidu charbonneux assez peu considérable.

Le liquide distillé, fortement chargé d'acide bromhydrique, est presque incolore; après l'avoir de nouveau débarrassé de cet acide par le carbonate sodique, puis desséché soigneusement, il a été soumis à une nouvelle rectification; il a passé alors sans décomposition à 219-221 degrés.

L'analyse de ce produit, faite par notre préparateur M. le Dr B. Radziszewski, a donné les résultats suivants:

I. $0^{gr},3448$ de substance ont fourni $0^{gr},6900$ de bromure d'argent.

II. $0^{gr},3380$ ont donné $0^{gr},6758$ de bromure argentique.

([1]) Cet acide bromhydrique est dû sans doute à la décomposition, par la chaleur, des éthers bromophosphoriques de la glycérine, éthers formés par suite de la réaction de l'oxybromure de phosphore sur la bibromhydrine.

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^3	36	12,81	»	»
H^5	5	1,78	»	»
Br^3	240	85,41	85,16	85,13
	281	100,00		

Ainsi préparée, la tribromhydrine présente des propriétés identiques à celles du tribromure d'allyle.

Elle constitue, à la température ordinaire, un liquide neutre, d'une odeur faible, éthérée, non désagréable, incolore, d'une densité de 2,407 à + 10 degrés, insoluble dans l'eau, bouillant à 219-220 degrés.

Ce corps se prend par le froid en cristaux fins, prismatiques, allongés, fusibles entre 16 et 17 degrés ([1]). La potasse caustique l'attaque dans les mêmes conditions que le tribromure d'allyle, et donne les mêmes produits que ceux que l'on obtient avec celui-ci.

Je les ai chauffés l'un et l'autre avec de la potasse caustique en fragments, dans une cornue plongée dans un bain d'huile; une réaction très-vive se manifeste vers 140-150 degrés. Le produit distillé se compose d'une couche aqueuse et d'une couche plus dense d'un liquide huileux; celui-ci bout, en majeure partie, vers 145 degrés, et *paraît* être un mélange d'épibromhydrine, $(C^3H^5)BrO$, bouillant à 138-140 degrés, et d'épidibromhydrine, $C^3H^4Br^2$, bouillant à 150-152 degrés ([2]).

([1]) De même que le tribromure d'allyle, la tribromhydrine présente à un haut degré le phénomène de la surfusion; elle peut rester longtemps liquide au-dessous de 16 degrés, mais elle se prend de suite en masse solide alors que l'on y projette une parcelle d'un cristal déjà formé de la même substance ou même de tribromure d'allyle; cette particularité montre bien l'identité de ces deux corps.

([2]) Un dosage du brome, dans la portion bouillant vers 145 degrés, nous a donné 71,40 pour 100 de brome; c'est à peu près la moyenne entre l'épi-

Je me propose de revenir plus tard sur cette réaction; mais je constate, dès à présent, que la tribromhydrine et le tribromure d'allyle se comportent de la même manière sous l'action de la potasse caustique.

Je ferai remarquer, en finissant, que M. Berthelot mentionne, dans son Mémoire, parmi les produits de l'action du pentabromure de phosphore sur la dibromhydrine, à côté de sa tribromhydrine (bouillant vers 180 degrés), un produit bouillant vers 210 degrés, et qu'il regarde comme un hydrate de celle-ci. Voici comment il s'exprime :

« Il passe, vers 210 degrés, un composé particulier $C^6H^7Br^3O^2$, lequel peut être regardé, soit comme un hydrate de tribromhydrine $C^6H^5Br^3 + 2HO$, soit comme un bromhydrate de dibromhydrine $C^6H^6Br^2O^2 + HBr$.

» L'hydrate de tribromhydrine, volatil vers 210 degrés, est de même décomposé par l'oxyde d'argent, humide à 100 degrés, avec régénération de glycérine.

» Il renferme

C.................	12,2
H.................	2,7
Br.................	79,0

» La formule $C^6H^5Br^2 + 2HO$ exige

C.................	12,0
H.................	2,3
Br.................	80,0 »

Je crois qu'il ne peut y avoir de doute sur la nature de ce produit. C'est la tribromhydrine elle-même, non encore parfaitement pure.

---

bromhydrine et l'épidibromhydrine :

	Br.	Ébullition.
C^6H^5BrO..............	58,39 p. 100	138°-140°
$C^3H^4Br^2$..............	80,00 »	150°-152°
Moyenne...........	69,19 »	145°

SUR UN NOUVEL ACIDE DU SOUFRE;

Par M. P. SCHÜTZENBERGER.

On doit à M. Schœnbein la curieuse observation qu'une solution aqueuse d'acide sulfureux, mise en contact avec du zinc, acquiert en quelques instants la propriété de décolorer énergiquement l'indigo et la teinture de tournesol, en même temps que le liquide prend une teinte jaune très-accentuée. Au bout de peu de temps, cette liqueur dépose du soufre et perd son activité.

Pour expliquer ce phénomène, M. Schœnbein fait intervenir l'ozone formé sous la double influence de l'acide sulfureux et du zinc.

M. Kuhlmann, qui s'est occupé de cette question, n'a également pas donné au phénomène sa véritable interprétation.

Comme les couleurs de l'indigo et du tournesol décolorés reparaissent au contact de l'air, il est facile de s'assurer que la réaction est due à une réduction. La décoloration ayant lieu avec la liqueur séparée du zinc par décantation, il est encore évident que la réduction ne peut être attribuée à une action simultanée du métal et de l'acide sulfureux. Il se forme un composé spécial, doué d'une grande puissance réductrice, et comme aucun des composés oxygénés et hydrogénés du soufre connus ne possède ce pouvoir décolorant réducteur instantané, j'étais fondé à supposer qu'une étude plus approfondie de cette réaction pourrait amener des résultats intéressants.

De nombreux essais, dirigés en vue d'isoler un composé défini doué des mêmes propriétés que la solution récente de zinc dans l'acide sulfureux, étaient restés infructueux, à cause de la facilité avec laquelle le pouvoir décolorant se perd. En quelques minutes, en effet, il acquiert un maxi-

mum, puis décroît progressivement et assez rapidement, en même temps que la couleur jaune du liquide disparaît, avec production d'un trouble laiteux de soufre.

J'ai constaté cependant :

1° Que la formation de l'hyposulfite de zinc, qui, avec le sulfite, est signalé comme un des termes de la réaction, n'a lieu que consécutivement, lorsque la puissance décolorante est en voie de décroissance ;

2° Que le liquide jaune réducteur additionné de sulfate de cuivre donne instantanément, et à froid, un précipité rouge très-ténu formé d'hydrure de cuivre. L'hydrure de cuivre précipité se convertit assez rapidement en sulfure de cuivre, si on le laisse séjourner au sein du liquide sulfureux. On conçoit, en effet, que l'hydrogène de l'hydrure de cuivre puisse réduire l'acide sulfureux à la manière de l'hydrogène sulfuré,

$$2\,(Cu_{''}^{2}H^{2}) + SO^{2} = H^{4}O^{2} + Cu^{2}S + Cu^{2}.$$

Le précipité rouge, au moment de sa formation, se dissout entièrement à froid dans l'acide chlorhydrique. Conservé quelque temps au sein de l'eau mère sulfureuse, il se compose d'un mélange de cuivre et de sulfure de cuivre.

3° La même liqueur jaune réduit énergiquement les sels d'argent et de mercure avec précipitation de mercure et d'argent métallique. Il en est de même pour les sels d'or.

4° J'ai déjà dit que le pouvoir décolorant s'élève progressivement à un maximum. Ce maximum se maintient quelque temps, si l'on a soin de bien refroidir le liquide dans de l'eau à zéro.

Il est facile de suivre le phénomène avec une solution normale convenablement étendue d'hypermanganate de potasse.

On commence par déterminer le volume d'hypermanganate que décolorent 10 centimètres cubes de la solution d'acide sulfureux que l'on veut employer, avant qu'elle ait

été mise en contact avec le zinc. Un flacon à gros goulot, de 200 grammes environ, fermé par un bouchon en caoutchouc, est rempli de copeaux de zinc bien décapés; on remplit le flacon de solution sulfureuse, et on laisse réagir à une basse température. Le liquide prend une teinte jaune-rougeâtre de plus en plus prononcée; en prélevant de cinq en cinq minutes, avec une pipette jaugée, 10 centimètres cubes de liqueur, on voit le volume d'hypermanganate nécessaire pour arriver à la teinte rose persistante s'élever au-dessus du volume réclamé par l'acide sulfureux seul, augmenter assez vite et atteindre un point maximum qui se maintient quelques minutes, puis décroît en même temps que la liqueur se trouble.

Dans un grand nombre d'expériences de ce genre, le volume maximum d'hypermanganate a été trouvé égal à 1,5 fois le volume réclamé par l'acide sulfureux seul.

5° Pendant la dissolution du zinc dans l'acide sulfureux, il ne se dégage pas d'hydrogène.

6° On peut remplacer le zinc, dans cette expérience, par du fer, du manganèse et même du magnésium; les résultats restent les mêmes.

Il est assez probable, d'après ces observations, que le zinc agit sur l'acide sulfureux aqueux comme sur d'autres acides hydratés, en donnant du sulfite de zinc et de l'hydrogène; seulement, ce dernier corps, au lieu de se dégager, reste sous une forme quelconque au sein du liquide, tout en conservant les propriétés que l'on attribue généralement à l'hydrogène naissant.

D'après l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} SO'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\substack{\text{Acide} \\ \text{sulfureux} \\ \text{hydraté.}}} + Zn'' = \left.\begin{matrix} SO'' \\ Zn'' \end{matrix}\right\} O^2 + H^2,$$

si l'on suppose que tout l'hydrogène est fixé sous forme

active, le pouvoir décolorant devrait être double après l'action de celui de l'acide sulfureux employé.

Les choses se passent donc comme si un seul atome d'hydrogène actif était mis en évidence.

Les faits décrits plus haut ne suffisent pas pour permettre d'interpréter ce résultat.

J'arrive à la description des expériences qui m'ont conduit à des résultats plus positifs.

Lorsqu'on remplace l'acide sulfureux par une solution concentrée de bisulfite de sodium, en employant du zinc en copeaux et en opérant à l'abri de l'air, enfin en refroidissant le mélange qui tend à s'échauffer, on constate que, d'une part, le pouvoir décolorant du liquide devient infiniment plus puissant qu'avec l'acide sulfureux, et que, d'un autre côté, il se maintient beaucoup plus longtemps, pourvu que l'on évite l'accès de l'air.

Le zinc se dissout partiellement sans que le liquide se colore en jaune et sans dégagement d'hydrogène. Au bout d'une demi-heure environ, la réaction est terminée et il se dépose une cristallisation de *sulfite* double de zinc et de sodium.

En décantant le liquide clair, on observe que les copeaux de zinc encore imbibés de solution, étant exposés au contact de l'air, s'échauffent au point de répandre des vapeurs d'eau; un thermomètre plongé au centre du flacon, et enveloppé des copeaux humides, peut atteindre 60 degrés. Cette élévation de température est due à une combustion du liquide qui baigne le métal, car on l'observe avec le liquide lui-même, surtout si l'on en imbibe un papier à filtre. Ainsi, le filtre sur lequel on le passe s'échauffe très-sensiblement au point de répandre des fumées. Après un certain temps d'exposition à l'air, le liquide a perdu ses propriétés spéciales; il ne contient alors plus que du sulfite double de zinc et de sodium et du bisulfite de soude.

Une bande de papier bleu de tournesol, plongée dans la

solution zincique avant son oxydation, se décolore instantanément et redevient rouge au contact de l'air. Ces phénomènes nous prouvent que le composé actif, qui existe en fortes proportions dans la solution zincique, est très-sensible à l'action de l'oxygène. Cette solution, fraîchement préparée et conservée à l'abri de l'air, peut servir avec avantage comme liquide eudiométrique pour l'absorption de l'oxygène. Agitée avec de l'air, elle en élimine l'oxygène en quelques secondes et se comporte, sous ce rapport, aussi énergiquement que la solution alcaline de pyrogallate. Elle a, sur cette dernière, l'avantage de ne pas salir l'intérieur des tubes d'absorption, car elle reste incolore et limpide. Il suffit, après l'absorption, d'enlever, par un peu de potasse, les traces d'acide sulfureux qui pourraient s'être diffusées dans le gaz soumis à l'expérience.

Voici comment j'opère pour isoler le produit actif.

Un flacon à gros goulot, contenant des copeaux de zinc bien décapés, de $\frac{1}{2}$ litre de capacité environ, est rempli jusqu'au goulot d'une solution concentrée de bisulfite de sodium. Il est bon que les copeaux de zinc, sans être comprimés, occupent toute la capacité du flacon, afin que le bisulfite soit, dans toutes ses tranches, en contact avec le métal. On bouche hermétiquement et l'on place le flacon dans l'eau froide. Au bout d'une demi-heure, le liquide n'exhale plus d'odeur d'acide sulfureux et paraît neutre au goût, au moins dans les premiers moments. On verse la solution dans un ballon de 2 litres de capacité, aux trois quarts plein d'alcool concentré, et l'on agite vivement pour bien mélanger, après avoir fermé le ballon. Il se forme de suite un premier dépôt cristallin, adhérent aux parois du vase, en grande partie formé de sulfite double de zinc et de sodium. Il faut se hâter de décanter la solution claire, qui s'est un peu échauffée par le mélange de l'alcool, dans des flacons que l'on remplit entièrement, que l'on bouche et qu'on laisse refroidir.

En peu de temps le liquide clair se prend presque en masse cristalline composée de fines aiguilles incolores. On jette le tout sur une toile et l'on exprime rapidement. Toutes ces manipulations doivent être faites en peu d'instants, pour éviter l'altération du produit, qui, malgré tout, commence toujours à s'échauffer en s'oxydant. Le produit exprimé est immédiatement placé au-dessus de l'acide sulfurique, sous la cloche d'une bonne machine pneumatique.

Il est facile de voir que la seconde cristallisation renferme le principe actif; en effet, l'eau mère alcoolique en est presque dépourvue, tandis que la solution aqueuse de ces cristaux décolore énergiquement l'indigo. Séchés dans le vide, les cristaux s'effleurissent et se transforment en une poudre blanche un peu moins altérable au contact de l'air que le produit humide. Cette substance est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'alcool fort. Elle ne contient que très-peu de zinc, 1,5 à 2 pour 100, quantité insignifiante et qui ne peut être attribuée qu'à la présence d'une petite quantité de sulfite double de zinc et de sodium qui a échappé à la première précipitation. Il est, du reste, facile de l'éliminer entièrement, en redissolvant les cristaux exprimés dans très-peu d'eau et en reprécipitant par l'alcool. Nous verrons, en outre, plus loin, que le même corps peut être obtenu avec le bisulfite de sodium seul, sans l'intervention d'aucun métal. Il est donc évident que le zinc n'entre pas dans la composition des cristaux actifs.

Ces cristaux, après leur oxydation à l'air humide, laissent un résidu formé de sulfite acide de soude; de neutre qu'ils étaient, ils prennent une réaction franchement acide.

Leur solution décolore instantanément et énergiquement le sulfate d'indigo et le tournesol, précipite de l'hydrure de cuivre avec le sulfate de cuivre, de l'argent avec le nitrate d'argent.

Séchés dans le vide et chauffés dans un tube, ils four-

nissent un peu d'eau, du soufre, de l'acide sulfureux et un résidu composé d'un mélange de sulfate et de sulfure de sodium.

Le dosage du soufre et du sodium a donné des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que donnerait le bisulfite de sodium, $\left.\begin{matrix}SO\\NaH\end{matrix}\right\}O^2$, sauf l'hydrogène, qui domine. Comme, de plus, il se convertit à l'air en eau et bisulfite, on peut admettre que la seule différence réside dans la présence de l'hydrogène, qui serait faiblement combiné, et donnerait au produit toutes les propriétés de l'oxygène naissant. Ce corps est donc évidemment le sel de soude d'un acide particulier analogue à l'acide hypophosphoreux; sa formule doit être écrite

$$\left.\begin{matrix}(SO_{''}H)_{'}\\Na\end{matrix}\right\}O + H^2O,$$

celle du bisulfite de sodium étant

$$\left.\begin{matrix}SO_{''}\\NaH\end{matrix}\right\}O^2.$$

Au contact de l'air, on a

$$\left.\begin{matrix}[(SO_{''})H]_{'}\\Na\end{matrix}\right\}O + O = \left.\begin{matrix}SO_{''}\\HNa\end{matrix}\right\}O^2.$$

Cet acide, qui est beaucoup moins stable que son sel de soude, se forme dans l'action de l'acide sulfureux sur le zinc :

$$SO^2 + H^2O + Zn = \left.\begin{matrix}SO_{''}\\Zn\end{matrix}\right\}O^2 + H^2,$$

$$SO^2 + H^2 = \left.\begin{matrix}SO_{''}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

On l'obtient aussi en ajoutant de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide oxalique à la solution un peu concentrée de sel de soude. La liqueur incolore passe au rouge orangé foncé; mais, au bout de très-peu de temps, il se dépose du

soufre et la coloration disparaît :

$$2\left[\begin{matrix}SOH \\ H\end{matrix}\Big\} O\right] = 2H^2O + S + SO^2.$$

L'acide libre n'existe donc que momentanément et se décompose en soufre, eau et acide sulfureux, comme l'acide hyposulfureux. Il possède une couleur rouge-orangé, ce qui explique la teinte passagère jaune que prend la dissolution de zinc dans l'acide sulfureux.

Nous avons vu plus haut qu'avec l'acide sulfureux et le zinc le pouvoir décolorant apprécié par l'hypermanganate était égal à 1,5 fois celui de la solution sulfureuse. En employant le bisulfite, l'augmentation du pouvoir décolorant, comparé à celui du bisulfite, est égal au tiers seulement du pouvoir décolorant de la liqueur primitive. Dans cette expérience, il faut avoir soin d'employer une solution assez étendue pour qu'il ne se dépose pas de cristaux.

1° Acide sulfureux, 10 centimètres cubes :

Titre primitif.......	7,1 cc	d'hypermanganate
Titre maximum.....	10,5	
Différence.....	3,4	

La moitié de 7,1 est 3,5

2° Bisulfite de soude, 10 centimètres cubes :

Titre primitif.......	47,3 cc	d'hypermanganate
Titre maximum.....	63,3	
Différence.....	16,0	

Le tiers de 47,3 est 15,8

Ces résultats confirment la formule assignée à l'acide; on a en effet

$$2SO^2 + Zn + H^2O = \begin{matrix}SO \\ Zn\end{matrix}\Big\} O + \begin{matrix}SOH \\ H\end{matrix}\Big\} O.$$

L'acide sulfureux du premier membre absorbe, pour passer

à l'état d'acide sulfurique, 2 atomes d'oxygène; le sulfite de zinc et l'acide $\left.\begin{matrix} SOH \\ H \end{matrix}\right\} O$ en exigent ensemble, pour s'oxyder, 3 atomes; l'augmentation du pouvoir décolorant est donc de moitié :

$$3\left[\left.\begin{matrix} SO \\ HNa \end{matrix}\right\} O^2\right] + Zn = \left.\begin{matrix} SO \\ Zn \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} SO \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} SOH \\ Na \end{matrix}\right\} O + H^2O.$$

Le bisulfite du premier membre emploie 3 atomes d'oxygène; le sulfite de sinc, le sulfite de soude et le sel de soude, $\left.\begin{matrix} SOH \\ Na \end{matrix}\right\} O$, en emploient ensemble 4 atomes. L'augmentation du pouvoir décolorant est d'un tiers.

En raison de sa composition et de son mode de formation, je propose de donner à cet acide le nom d'*acide hydrosulfureux*. Le sel étudié plus haut serait de l'hydrosulfite de sodium. La formation de l'hydrosulfite de sodium a lieu également en remplaçant le zinc par d'autres métaux qui décomposent l'eau sous l'influence des acides (fer, manganèse, cobalt, nickel, magnésium). Dans toutes ces expériences, il est facile de s'assurer que la production d'hyposulfite n'est qu'un phénomène consécutif secondaire dû à la destruction lente et spontanée de l'hydrosulfite de sodium. On a, en effet,

$$2\left[\left.\begin{matrix} SOH \\ Na \end{matrix}\right\} O\right] = H^2O + S^2O^3Na^2.$$

Ainsi, une solution d'hydrosulfite conservée à l'abri de l'air et qui accusait, pour 10 centimètres cubes, un titre en hypermanganate de $63^{cc},7$, au bout de quatre heures ne donnait plus que 63 centimètres cubes, et au bout d'un jour 58. On voit que l'hydrosulfite lui-même s'altère peu à peu en se convertissant en hydrosulfite et en eau.

L'expérience suivante est intéressante, parce qu'elle prouve nettement que l'hydrosulfite se forme uniquement par l'action de l'hydrogène naissant sur le bisulfite.

En mettant le bisulfite dans un vase poreux de pile, celui-ci étant placé lui-même dans de l'eau acidulée à l'acide sulfurique, et en électrolysant le liquide en immergeant le pôle négatif dans le bisulfite, on constate un dégagement d'oxygène au pôle positif, tandis qu'aucun gaz n'apparaît au pôle négatif. Le bisulfite devient très-rapidement décolorant et actif, en se chargeant de plus en plus d'hydrosulfite. Il suffit même de remplacer, dans l'élément Bunsen, l'acide nitrique par du bisulfite de soude pour constater le fait. On forme ainsi un couple où le liquide positif, au lieu d'être oxydant, est réducteur, mais qui ne fonctionne pas moins dans le même sens que les oxydants, en absorbant l'hydrogène qui tend à se déposer sur le charbon et en évitant la polarisation.

J'ai opposé un couple ainsi monté à un couple Bunsen de même grandeur, en interposant un rhéostat et un galvanomètre différentiel; j'ai constaté qu'au début l'intensité des deux courants était égale, et l'aiguille du galvanomètre restait au repos; mais, au bout de quelque temps, le couple Bunsen l'emporte, et il faut, pour maintenir l'équilibre, augmenter constamment la longueur du circuit du courant ordinaire. La pile au bisulfite n'est donc pas aussi constante que la pile Bunsen.

Quelques essais de réductions organiques tentés avec l'hydrosulfite de sodium montrent qu'il agit dans le sens des réducteurs ordinaires qui fournissent de l'hydrogène naissant, ce que prouve déjà son action sur les sels de cuivre.

Avec une solution de zinc dans le bisulfite, solution rendue alcaline par addition de soude, on peut monter à froid, et mieux encore à chaud, des cuves d'indigo extrêmement concentrées, et cela en peu d'instants.

La solution jaune se prend presque en masse bleue par l'oxydation à l'air de l'indigo réduit.

Avec l'hydrosulfite et l'acétone, on obtient de l'alcool isopropylique.

L'essence d'amandes amères peut être partiellement convertie en alcool benzylique.

La solution d'hydrosulfite de soude donne, avec l'essence d'amandes amères, un précipité cristallin immédiat de la combinaison obtenue également avec le bisulfite de sodium. On a probablement

$$2\,(C^7H^5O.H) + \left.\begin{matrix}SO\,H\\ Na\end{matrix}\right\}O = \underbrace{\left.\begin{matrix}SO.C^7H^5O\\ Na\end{matrix}\right\}O}_{\text{Bisulfite de benzoïle-sodium.}} + \underbrace{C^7H^8O.}_{\text{Alcool benzylique.}}$$

Il est possible que les combinaisons de bisulfite avec les aldéhydes soient des composés analogues à l'hydrosulfite, avec substitution du radical d'acide à l'hydrogène.

ÉTUDE SUR LES ACTIONS MOLÉCULAIRES FONDÉE SUR LA THÉORIE DE L'ACTION CAPILLAIRE;

Par M. C.-Alph. VALSON,

Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

I. — Introduction.

Lorsqu'un liquide pénètre dans un espace étroit, par exemple dans un tube de petit diamètre, la surface terminale cesse d'être plane, et le liquide s'élève ou s'abaisse par rapport au niveau extérieur, suivant que le liquide mouille ou ne mouille pas les parois. La force qui produit cette déformation est représentée par la formule

$$A\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right),$$

R, R′ désignant les deux rayons de courbure principaux de la surface en chacun de ses points, et A un coefficient

qui dépend de la densité du liquide et des attractions ou répulsions mutuelles de ses molécules.

Dans le cas particulier où l'on considère l'ascension d'un liquide dans un tube circulaire très-fin, ce coefficient est lié aux divers éléments de l'expérience par la relation

$$hd = 4\mathrm{A}\cos i,$$

d désignant le diamètre du tube, i l'angle sous lequel le ménisque rencontre la paroi, h la hauteur du point le plus bas du ménisque au-dessus du niveau extérieur, augmentée de $\frac{1}{6}$ du diamètre, ou plus exactement encore de $\frac{1}{8}$ de ce diamètre, afin de tenir compte du liquide compris dans le ménisque.

Si le liquide mouille parfaitement le tube, le ménisque rencontre la paroi tangentiellement : l'angle i étant alors nul, on a simplement

$$hd = 4\mathrm{A}.$$

Il en résulte que si l'on compare l'ascension de divers liquides dans un même tube, le coefficient A variera proportionnellement à la hauteur h. D'après la théorie, ce coefficient dépend à la fois de la densité et de l'action moléculaire du liquide sur lui-même; mais si l'on a soin de prendre des liquides de même densité, ou de densité très-peu différente, il dépendra uniquement de l'action moléculaire; et, comme il varie proportionnellement à la hauteur h, celle-ci pourra être considérée comme mesurant l'action moléculaire elle-même. On est ainsi conduit à employer les tubes capillaires comme des instruments propres à mesurer et à comparer les actions moléculaires, dans le même sens que les thermomètres servent à mesurer et à comparer les actions calorifiques.

Tel est le principe sur lequel je me suis appuyé pour entreprendre une série de recherches expérimentales dont l'objet est d'étudier, au point de vue des actions capillaires, les principaux corps simples ou composés, et de voir si ces

actions ne seraient pas reliées entre elles par quelques lois simples qui permettraient de tirer des conséquences utiles relativement aux actions moléculaires.

Dans le présent travail, je m'occupe exclusivement des corps appartenant à un type bien défini : celui qui comprend les combinaisons salines d'origine inorganique. Dans des travaux ultérieurs, je me propose d'étudier les sels d'origine organique, et, plus généralement, les diverses séries de corps qui peuvent se ramener à des types de même ordre.

Considérés en eux-mêmes, et simplement à titre de faits expérimentaux, les résultats exposés dans ce travail me paraissent déjà offrir un certain intérêt, puisqu'ils montrent comment les sels se comportent au point de vue de la capillarité. Toutefois, je me permettrai d'attirer particulièrement l'attention des physiciens sur un résultat remarquable auquel je suis parvenu, et que je désignerai sous le nom de *loi des modules capillaires*.

Pour définir cette loi, je compare les diverses dissolutions salines dans un *état normal,* c'est-à-dire renfermant 1 équivalent de sel, évalué en grammes, dissous dans une même quantité d'eau, toujours égale à un litre. De cette manière, on a des liquides renfermant la même quantité d'eau, et le même nombre de molécules des radicaux constituants des sels; par conséquent, quand on passe d'une dissolution à une autre, on se trouve dans le même cas que si, dans la première dissolution, on avait extrait la molécule métallique pour la remplacer par une autre molécule métallique, ou bien une molécule métalloïdique par une autre molécule métalloïdique.

Cela posé, on reconnaît que les variations produites dans les hauteurs capillaires par ces substitutions sont indépendantes de la nature du composé salin dans lequel les molécules sont engagées, et ne dépendent que de la nature des molécules elles-mêmes, de sorte que les effets capil-

laires sont propres à chaque molécule et servent à la caractériser. En d'autres termes, si l'on part d'un sel formulé par M*m*, M désignant le radical métallique et *m* le radical métalloïdique, et si l'on passe à un second sel M*m'*, renfermant le même métal uni à un autre métalloïde, l'effet capillaire dû au radical M restera constant, quel que soit *m*. De même, si l'on passe d'un sel M*m* à un sel M'*m*, l'effet capillaire dû au radical *m* sera le même quel que soit le métal. Enfin, si l'on passe d'un sel M*m* à un sel M'*m'*, dans lequel les deux radicaux ont été changés à la fois, l'effet total sera égal à la somme des effets propres aux deux radicaux pris séparément, pourvu toutefois que les dissolutions soient suffisamment étendues, et soient en outre à l'état de dissolution normale, c'est-à-dire renfermant 1 équivalent de sel dissous dans un litre d'eau.

Je donne à ces effets le nom de *modules capillaires*, et alors je puis énoncer la loi suivante applicable aux dissolutions salines :

1° Le module d'un radical métallique est constant et indépendant du radical métalloïdique auquel il est associé;

2° Le module d'un radical métalloïdique est constant et indépendant du radical métallique auquel il est associé;

3° Si les deux radicaux changent à la fois, le module total est égal à la somme des deux modules partiels.

L'observation des phénomènes capillaires est, à la vérité, assez délicate, et exige une certaine habitude; de plus, pour avoir des mesures précises et comparables, il est nécessaire de prendre diverses précautions qui seront indiquées plus loin; mais en définitive, malgré certains préjugés anciens, il faut reconnaître que ces phénomènes sont complétement déterminés, et que le tube capillaire peut être soumis aux règles d'une expérimentation rigoureuse, au même titre que tous les instruments de physique.

II. — Sur les courbes appelées « indicatrices ».

Afin de représenter sous une forme continue l'ensemble des expériences, je me suis servi de constructions graphiques reposant sur un principe uniforme que je vais expliquer en prenant pour exemple l'azotate d'argent. Si l'on fait dissoudre 1 gramme d'azotate d'argent dans une quantité d'eau successivement croissante, et si l'on prend les hauteurs capillaires correspondantes, on obtient le tableau suivant :

Azotate d'argent.

(Température : 15 degrés. — Diamètre du tube : $0^{mm},5$.)

Sel.	Eau.	Hauteurs capillaires.
1^{gr}	2^{gr}	$46^{mm},2$
1	3	49,8
1	4	51,9
1	6	54,5
1	10	56,7
1	20	58,5
1	infini	60,6

Supposons, en second lieu, que la quantité d'eau soit fixe et égale à 100 centimètres cubes ou 100 grammes, et la proportion de sel variable, on aura un second tableau équivalent au précédent :

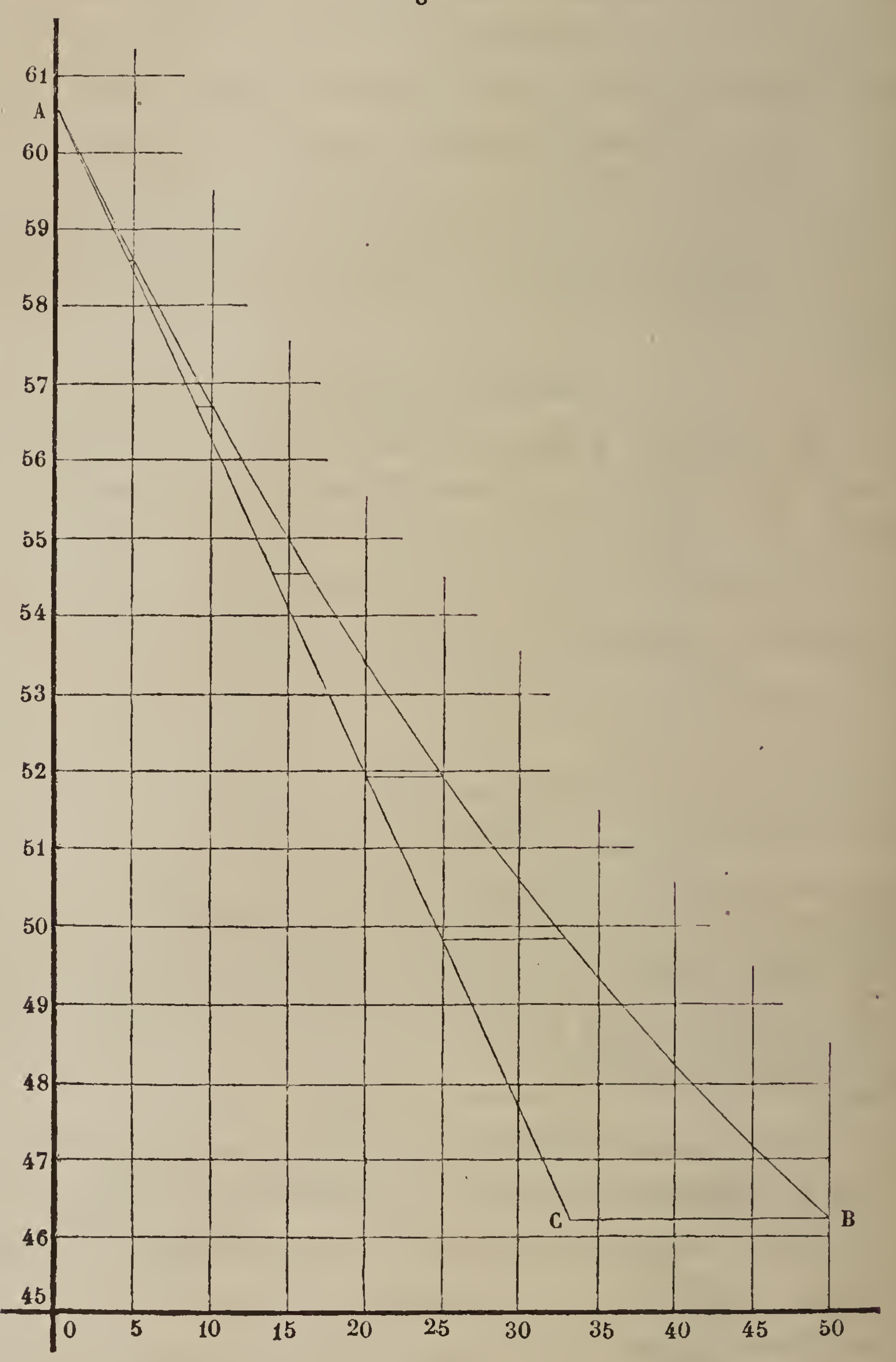
Azotate d'argent.

(Température : 15 degrés. — Diamètre : $0^{mm},5$.)

Sel.	Eau.	Hauteurs.
$50^{gr},00$	100^{gr}	$46^{mm},2$
33,33	100	49,8
25,00	100	51,9
16,67	100	54,5
10,00	100	56,7
5,00	100	58,5
0,00	100	60,6

Cela posé, on prendra (*fig.* 1), deux axes rectangulaires; sur la verticale on inscrira les hauteurs capillaires,

Fig. 1.



sur l'horizontale les proportions, en poids, du sel, dissoutes dans un volume d'eau constant et égal à 100 centimètres cubes. Chacune des expériences sera représentée par un point, et, si l'on joint tous les points par un trait continu,

on aura une courbe AB qui représentera graphiquement l'ensemble des résultats, et permettra de suivre facilement la marche du phénomène.

Je donne, pour abréger, à ces courbes le nom d'*indicatrices*. Afin de rendre les effets capillaires plus sensibles, les hauteurs ont été amplifiées et représentées par des longueurs proportionnelles, dix ou vingt fois plus grandes. De plus, afin de ne pas exagérer la dimension des figures, je me suis borné à donner la partie où est située l'indicatrice, le reste étant inutile.

Examinons maintenant les hypothèses les plus probables à faire sur la nature des courbes indicatrices.

Supposons qu'on mélange deux substances qui n'ont pas d'action chimique sensible, l'une sur l'autre : ce sera, par exemple, le cas d'un sel dissous dans l'eau, surtout pour des dissolutions étendues. On reconnaît alors que les phénomènes capillaires peuvent être représentés par une indicatrice rectiligne, en comptant sur l'axe horizontal, non plus les poids de sel dissous dans une quantité d'eau constante, mais le poids réel de sel existant dans un poids fixe de 100 grammes de la dissolution, eau et sel compris. C'est ce qu'on vérifie en particulier pour l'azotate d'argent; on peut, en effet, mettre encore le tableau numérique précédent sous la forme suivante :

Azotate d'argent.

Sel.	Eau.	Hauteurs.
gr	gr	mm
33,33	66,67	46,2
25,00	75,00	49,8
20,00	80,00	51,9
14,28	85,72	54,5
9,09	90,91	56,7
4,76	95,24	58,5
0,00	100,00	60,6

Ce nouveau tableau est représenté (*fig.* 1) par l'indi-

catrice AC, qui ne diffère pas en effet sensiblement d'une ligne droite. En admettant que ce soit exactement une droite, il est facile de déterminer la nature de l'indicatrice correspondante ab. Soit, en effet, x' le poids de sel contenu dans un poids total p de la dissolution, ou le poids de sel dissous dans un poids d'eau égal à $p - x'$; soit, en outre, x le poids de sel qu'il faudrait dissoudre dans un poids p fixe d'eau, pour obtenir une dissolution au même degré de concentration; on aura la relation

$$\frac{x}{p} = \frac{x'}{p - x'}, \quad \text{d'où} \quad x' = \frac{px}{p + x}.$$

Soit ensuite y la hauteur capillaire correspondante, on a par hypothèse, entre x' et y, l'équation d'une ligne droite,

$$y - h + mx' = 0,$$

h désignant la hauteur, $60^{mm},6$, qui convient à l'eau pure. On en conclura

$$y - h + \frac{mpx}{p + x} = 0, \quad \text{d'où} \quad y = h - mp + \frac{mp^2}{x + p},$$

équation qui appartient à des hyperboles équilatères ayant l'une des asymptotes horizontale et l'autre verticale. Elles passent d'ailleurs toutes par le même point qui correspond à l'eau pure.

Il convient toutefois de remarquer que ce mode de représentation graphique n'est en définitive qu'une approximation. Il suppose, en particulier, que les variations de hauteur ne soient pas trop considérables, et que la dépression finale ne dépasse pas certaines limites; dans le cas contraire, on trouve que l'indicatrice rectiligne doit être à son tour remplacée par une indicatrice curviligne. C'est ce qu'il est encore facile d'expliquer.

Lorsqu'on prend des proportions croissantes de sel, en maintenant constant le poids total de la dissolution, il est assez naturel d'admettre que les variations de hauteur sont

proportionnelles aux poids du sel introduit. Mais, d'un autre côté, il faut remarquer que, en passant d'une expérience à la suivante, la hauteur capillaire a diminué, et, par suite, on se trouve dans le même cas que si le diamètre du tube avait augmenté. Il en résulte que le coefficient de variation de la hauteur capillaire diminue à mesure que la dissolution est plus concentrée, et ce changement, d'abord peu sensible, devient au contraire très-appréciable quand la dépression capillaire est considérable. Or on démontre, dans la théorie de l'action capillaire, que, pour de très-petits diamètres, les hauteurs sont en raison inverse des diamètres, et il en est de même des variations de hauteur. D'après cela, désignons par Δy, $\Delta y'$ les différences de hauteur qui correspondent à un même accroissement Δx du poids du sel, mais rapportées à des hauteurs différentes y, y', on aura la proportion

$$\frac{\Delta y'}{\Delta y} = \frac{y'}{y}, \quad \text{d'où} \quad \Delta y = \frac{y}{y'} \Delta y'.$$

Désignons ensuite par $-\alpha$ le coefficient de décroissement de hauteur à l'origine, c'est-à-dire lorsque y' est égal à h, hauteur de l'eau pure; nous aurons à ce moment

$$\Delta y' = -\alpha \Delta x;$$

on en conclut

$$\frac{\Delta y}{y} = -\frac{\alpha}{h} \Delta x.$$

La courbe qui satisfait à cette équation a elle-même pour équation

$$\frac{y}{h} = e^{-\frac{\alpha x}{h}}.$$

C'est une courbe exponentielle qu'il est facile de discuter. On reconnaît en particulier qu'à l'origine elle diffère peu de l'indicatrice rectiligne qui lui est tangente au point de départ.

III. — Sur les procédés d'expérimentation.

L'appareil se compose essentiellement d'un vase contenant le liquide à essayer, et d'un tube capillaire terminé à sa partie inférieure par une pointe, pour faciliter l'affleurement. Le tube est divisé latéralement en parties égales à partir du point le plus bas qui correspond au zéro; il se meut, à frottement doux, dans un bouchon qui ferme le vase et qui est seulement muni d'une échancrure, afin que la pression atmosphérique soit la même à l'intérieur et à l'extérieur.

Les expériences rapportées dans ce travail supposent que le tube ait exactement $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre et soit gradué en millimètres. Il est très-difficile de réaliser exactement cette condition, car on pourrait essayer des centaines de tubes sans en trouver un du diamètre voulu; mais on peut s'en affranchir facilement. On remarquera que l'eau pure s'élève à la hauteur de $60^{mm},6$ dans un tube de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, et à la température de 15 degrés. Dès lors, il suffit de prendre un tube dont le diamètre soit à peu près de $\frac{1}{2}$ millimètre; on détermine avec soin le point où s'élève l'eau; en ce point, on marque 60,6 et l'on achève ensuite la division du tube en parties égales. Ce diamètre de $\frac{1}{2}$ millimètre est d'ailleurs celui qui convient le mieux pour les expériences; avec un diamètre plus large les divisions seraient trop resserrées; avec un diamètre plus étroit, la colonne liquide n'aurait pas la mobilité suffisante pour des expériences précises.

Voici maintenant le détail d'une observation : après avoir préparé le liquide, on en introduit dans le tube une petite colonne qu'on fait circuler de manière que les parois soient bien humectées; on place ensuite le tube dans le bouchon et l'on affleure avec précaution, en donnant au tube, dans le bouchon, un mouvement de vis très-lent, et en ayant soin qu'il ne reste pas de gouttelette liquide

adhérente à la pointe; ensuite, on aspire légèrement par l'ouverture supérieure B, et l'on attend que la colonne liquide, après avoir descendu, prenne naturellement sa position d'équilibre, ce qui a lieu au bout de trois ou quatre secondes; on lit alors la division correspondante au bord inférieur du ménisque qui donne la hauteur capillaire relative au liquide essayé. En opérant avec un tube de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, on peut, sans inconvénient, négliger la correction relative au volume du ménisque, car elle porte seulement sur les centièmes de millimètre et les nombres rapportés plus loin s'arrêtent aux dixièmes.

Il est essentiel d'aspirer le liquide avant de faire la lecture, car, d'après la théorie de l'action capillaire, la hauteur d'un liquide qui mouille dépend, non pas de l'action du liquide sur le verre, mais du liquide sur lui-même. Pour avoir la hauteur véritable, il faut donc que le tube soit déjà recouvert intérieurement d'une couche adhérente très-mince du liquide; c'est ce qui a lieu au moyen de l'aspiration, et ce qui ne se produirait qu'imparfaitement si on laissait la colonne monter librement à partir du point d'affleurement, ou si l'on attendait trop longtemps avant de faire la lecture.

En ce qui concerne la lecture des divisions du tube, je m'étais d'abord servi d'un cathétomètre, mais j'ai bientôt reconnu que ce moyen était inutile. Le mode d'observation ne comporte guère, en effet, une précision supérieure aux dixièmes de millimètre, et, avec un peu d'habitude, cette lecture se fait facilement à simple vue.

La détermination de la température est encore une des conditions importantes des expériences. Il est constaté, en effet, que, sous l'influence de la température, une colonne de 60 millimètres s'abaisse sensiblement de $\frac{1}{10}$ de millimètre pour chaque accroissement de 1 degré C. au-dessus de la température moyenne de 15 degrés, et inversement. Le mieux est donc de se placer dans un local dont la tem-

pérature soit de 15 degrés. Il est, du reste, toujours facile d'avoir la température du liquide dans le vase. En ce qui concerne le tube, il conviendra de le prendre assez épais pour que les changements de température ne soient pas rapides. On peut toujours s'assurer si le tube est à la température voulue; il suffira, pour cela, de l'essayer avec de l'eau pure et de voir si le ménisque s'élève à la hauteur de $60^{mm},6$.

Lorsque le tube est échauffé ou refroidi, il semble, au premier abord, que le moyen le plus convenable pour le ramener à la température normale soit de le plonger pendant quelques instants dans de l'eau à 15 degrés; cependant, j'ai pu constater que de cette manière, on est sujet à des écarts assez sensibles, et qu'un tube qui vient d'être refroidi ainsi, descend ordinairement à une température un peu inférieure à 15 degrés; ce qui tient à l'évaporation produite à la surface du tube mouillé. Le moyen que je considère comme le plus sûr consiste à refroidir le tube à sec; on le met dans une petite éprouvette en verre mince d'un diamètre suffisant seulement pour le contenir, et l'on plonge le tout dans de l'eau à 15 degrés. J'ai reconnu qu'un tube chauffé à 15 degrés et refroidi de la sorte reprenait la température normale au bout de quatre ou cinq minutes, au plus, ce qui était établi par ce fait, que l'eau pure remontait à la hauteur de $60^{mm},6$. En définitive, pour s'assurer que, à un moment donné, le tube fonctionne bien, il suffira de l'essayer avec de l'eau pure et de constater que la hauteur capillaire est de $60^{mm},6$.

Comme la hauteur dépend surtout de la température que possède le tube au point où la colonne s'arrête, il faudra avoir soin de ne pas toucher avec les doigts échauffés la région divisée du tube; c'est pourquoi il est essentiel, pendant l'affleurement, de faire mouvoir le tube en le saisissant par le bout supérieur.

Indiquons encore un moyen simple de se mettre à l'abri

des écarts de température : c'est de graduer le tube pour la température même à laquelle on veut opérer. Ainsi, par exemple, si l'on a une série d'expériences à faire à la température de 25 degrés, on prendra la hauteur de l'eau pure à cette température ; au point d'arrêt, on marquera $60^{mm},6$, hauteur de l'eau à 15 degrés, puis on divisera l'échelle en parties égales à partir de ce point. Le tube ainsi gradué donnera, à la température de 25 degrés, les nombres qui conviennent à la température de 15 degrés dans un tube de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre. Ce moyen est même le meilleur à employer lorsque la température ambiante surpasse notablement 15 degrés; car, dans ce dernier cas, il faudrait prendre des dispositions assez minutieuses pour être sûr que le liquide et le tube restent bien à la température de 15 degrés pendant toute la durée des expériences.

Pour obtenir l'*indicatrice* relative aux diverses dissolutions d'un sel, on peut procéder indifféremment de deux manières : 1° en opérant d'abord sur les plus concentrées ; 2° en commençant, au contraire, par les dissolutions les plus étendues. Toutefois, cette seconde manière est préférable, surtout quand il s'agit de dissolutions qui deviennent plus ou moins visqueuses par la concentration. C'est ce qui arrive, par exemple, pour le carbonate de soude ; si l'on essaye d'abord le liquide le plus concentré, une partie peut rester adhérente à la paroi et rendre factices les observations subséquentes, si l'on n'a pas soin de laver exactement le tube.

Terminons ce paragraphe en expliquant comment il convient de nettoyer le tube lorsque, dans une série d'observations, on passe d'une dissolution à une autre. On débarrasse d'abord le tube du liquide qui s'y trouve en appuyant sa pointe contre un petit matelas de papier buvard ; on introduit ensuite, une fois ou deux, une colonne du nouveau liquide à essayer qu'on fait circuler dans le tube en l'inclinant successivemeet à droite et à gauche ; puis on

prend la hauteur capillaire, comme il a été expliqué précédemment. Enfin, lorsque la série des expériences est terminée, on lave complétement le tube avec de l'eau qu'on aspire vivement, de manière à établir un courant qui entraîne toutes les matières étrangères.

IV. — Résumé des expériences.

Après avoir insisté plus spécialement sur les circonstances des expériences relatives à la capillarité, je dirai seulement quelques mots des manipulations chimiques qui reposent toutes sur des procédés bien connus et qui avaient simplement pour objet de déterminer exactement, dans chaque cas particulier, les proportions d'eau et de sel anhydre mises en présence.

Les tableaux donnés plus haut pour l'azotate d'argent montrent déjà comment il faut opérer avec un sel naturellement anhydre.

Supposons, en second lieu, qu'il s'agisse d'un sel renfermant de l'eau de cristallisation, de l'hyposulfite de soude, par exemple, qui retient 5 équivalents d'eau. On dissoudra 1 gramme du sel cristallisé dans diverses proportions d'eau, et l'on obtiendra le tableau suivant :

Hyposulfite de soude.

Sel.	Eau.	Hauteurs.
gr	gr	mm
1	1	52,3
1	1,5	53,2
1	2	54,0
1	3	55,4
1	4	56,4
1	5	57,1
1	7	58,0
1	10	58,7
1	infini	60,6

Mais, d'un autre côté, connaissant la composition du sel

cristallisé, il est facile d'en déduire les proportions d'eau et de sel anhydre, ce qui permet d'établir le tableau suivant :

Hyposulfite de soude.

Sel.	Eau.	Hauteurs.
gr	gr	mm
46,73	100	52,3
34,19	100	53,2
26,96	100	54,0
18,94	100	55,4
14,60	100	56,4
11,87	100	57,1
8,65	100	58,0
6,13	100	58,7
0	100	60,6

En employant des cristaux nets de toute altération, la proportion d'eau du sel est exactement définie. J'ai eu soin, du reste, de faire une contre-épreuve pour contrôler les cas où il pouvait y avoir quelque incertitude. Je citerai comme exemple le sulfate de soude qui cristallise avec 10 équivalents d'eau, mais qui est efflorescent. J'ai opéré de deux manières : 1° avec le sel préalablement calciné; 2° avec un fragment provenant de l'intérieur d'un gros cristal, en tenant compte de l'eau de cristallisation; et, dans les deux cas, j'ai obtenu des résultats concordants.

Lorsqu'on opère avec des sels efflorescents, il est plus sûr de les expérimenter après les avoir rendus anhydres, lorsque la dessiccation ne peut pas modifier leur constitution. Il en est cependant quelques-uns pour lesquels il est préférable d'opérer avec des cristaux. C'est le cas, par exemple, du sulfate de cuivre, à cause des difficultés que présente la dessiccation de ce sel.

Je crois inutile d'insister sur les précautions à prendre pour les sels qui ne peuvent pas être facilement ramenés à la forme cristalline, par exemple, pour les sels déliquescents. Il faut alors préparer des dissolutions dont la com-

position soit bien définie. Supposons qu'il s'agisse de l'iodure de fer. On préparera ce sel en introduisant dans un flacon, renfermant un poids connu d'iode, du fer en excès et une quantité d'eau déterminée. Des expériences faites sur une dissolution, contenant 23gr,8 de sel dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, m'ont permis d'établir le tableau suivant :

Iodure de fer.

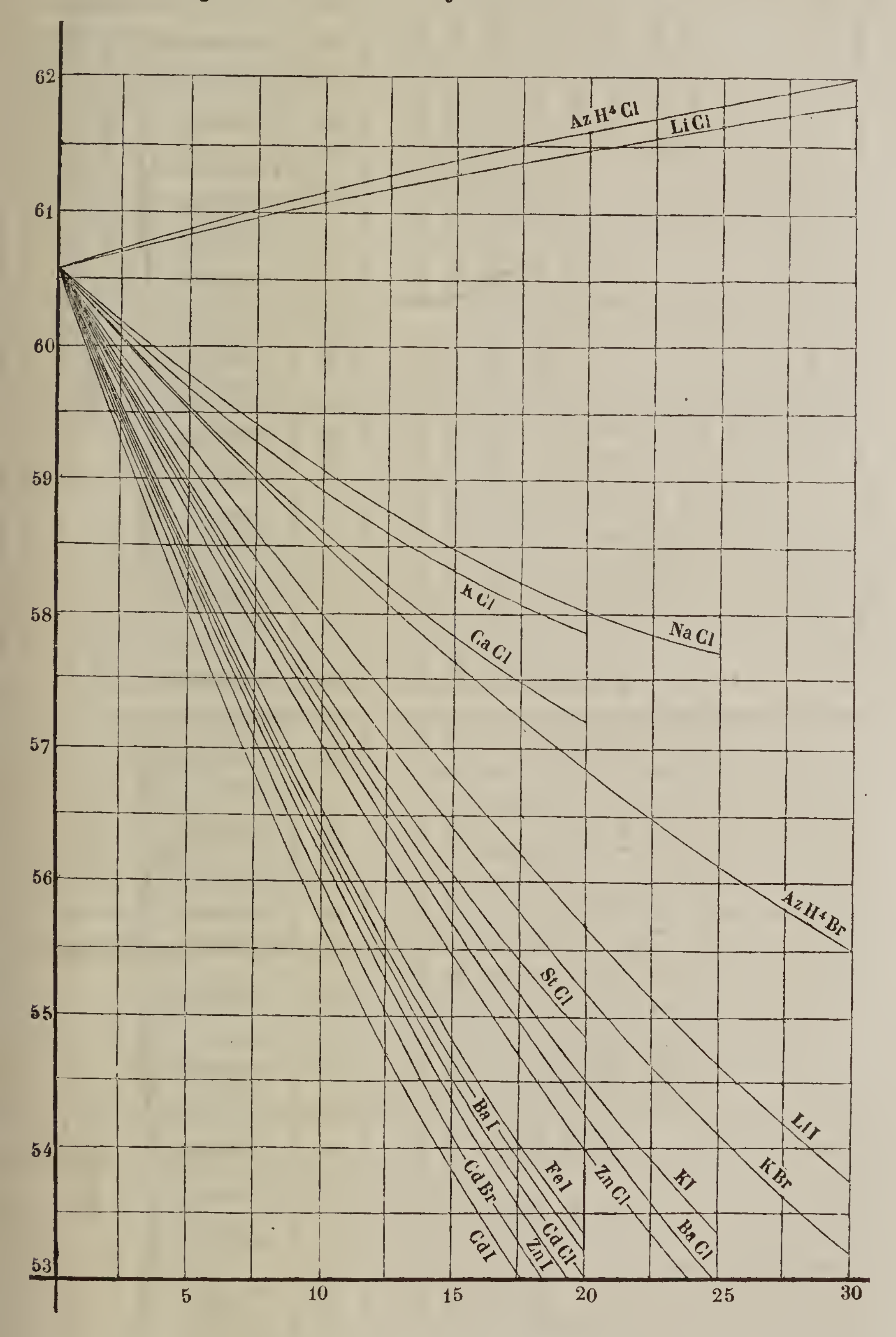
Sel.	Eau.	Hauteurs.
gr	gr	mm
23,8	100	52,1
16,7	100	54,3
10,5	100	56,3
7,2	100	57,8
0,0	100	60,6

Pour d'autres sels, par exemple pour l'iodure de baryum, j'ai opéré avec des dissolutions dont le poids total était connu et j'ai déterminé ensuite le poids réel du sel par la dessiccation.

Certains sels ne peuvent pas être obtenus à l'état anhydre et se décomposent quand on essaye de les priver de leur eau. L'azotate de manganèse est dans ce cas. Mais, en chauffant à une température élevée, on chasse l'eau et l'acide azotique, et l'on obtient un résidu de bioxyde de manganèse qui permet de retrouver la proportion de sel contenue dans la dissolution primitive.

Voici maintenant le résumé des résultats obtenus qui sont consignés dans deux séries de tableaux : les uns numériques, les autres graphiques. Dans les tableaux numériques, ci-joints, la première colonne verticale p donne les proportions, en grammes, de sel anhydre dissous dans une proportion d'eau constante et égale à 100 centimètres cubes. Les colonnes h donnent les hauteurs capillaires correspondantes aux différents sels, évaluées en millimètres, dans un tube de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre et à la température de

15 degrés. Dans les tableaux graphiques, les mêmes résultats sont représentés au moyen des *indicatrices* relatives



aux différents sels, ainsi qu'il a été expliqué précédemment.

	CHLORURES.									BROMURES			IODURES.					
	Ammonium.	Lithium.	Potassium.	Sodium.	Calcium.	Strontium.	Baryum.	Zinc.	Cadmium.	Ammonium.	Potassium.	Cadmium.	Lithium.	Potassium.	Baryum	Fer.	Zinc.	Cadmium.
p	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*	*h*
0	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6	60,6
5	60,8	60,8	59,6	59,7	59,5	58,8	58,7	58,7	58,5	59,6	59,0	58,2	59,2	58,8	58,3	58,4	58,2	58,0
10	61,1	61,0	58,9	59,0	58,6	57,4	57,0	56,9	56,3	58,6	57,6	56,0	57,9	57,2	56,4	56,5	56,2	55,8
15	61,3	61,2	58,3	58,5	57,8	56,0	55,5	55,3	54,5	57,7	56,3	54,0	56,7	55,8	54,6	54,7	54,4	53,9
20	61,6	61,5	57,8	58,0	57,1	54,8	54,1	53,9	53,0	56,8	55,1	52,3	55,6	54,5	53,0	53,2	52,8	52,1
25	61,8	61,6	»	57,6	»	53,8	52,8	52,6	51,9	56,2	54,1	51,0	54,5	53,3	51,6	51,9	51,2	50,5
30	62,0	61,8	»	»	»	53,2	51,9	51,6	»	55,5	53,2	50,2	53,7	52,4	»	»	»	»
35	62,2	62,0	»	»	»	52,5	51,2	»	»	55,0	52,3	49,0	53,0	51,7	»	»	»	»
40	»	»	»	»	»	52,1	50,7	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
45	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
50	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

BICARBONATES.	Sodium.	h	60,6	59,2	57,8	»	»	»	»	»	»	»	»
	Potassium.	h	60,6	59,3	58,0	»	»	»	»	»	»	»	»
	Ammonium.	h	60,6	60,1	59,5	»	»	»	»	»	»	»	»
CARBONATES	Sodium.	h	60,6	59,2	57,8	»	»	»	»	»	»	»	»
	Potassium.	h	60,6	59,3	58,0	»	»	»	»	»	»	»	»
HYPOSULFITES	Sodium.	h	60,6	59,1	57,6	56,3	55,3	54,3	53,6	53,0	52,5	»	»
	Potassium.	h	60,6	59,1	57,6	»	»	»	»	»	»	»	»
SULFITES	Sodium.	h	60,6	58,8	57,1	55,6	54,3	53,2	»	»	»	»	»
	Potassium.	h	60,6	59,0	57,4	»	»	»	»	»	»	»	»
AZOTATES.	Thallium.	h	60,6	58,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Plomb.	h	60,6	58,4	56,5	54,7	52,9	»	»	»	»	»	»
	Argent.	h	60,6	58,6	56,7	55,1	53,5	52,0	50,7	»	»	»	»
	Manganèse.	h	60,6	58,8	57,1	55,7	54,3	53,2	52,1	»	»	»	»
	Baryum.	h	60,6	58,7	56,8	»	»	»	»	»	»	»	»
	Strontium.	h	60,6	58,7	56,9	55,5	54,0	52,8	51,7	50,6	»	»	»
	Calcium.	h	60,6	59,0	57,7	56,4	55,4	54,3	53,3	52,5	51,8	51,2	50,7
	Sodium.	h	60,6	59,6	58,5	57,4	56,4	55,5	54,6	»	»	»	»
	Potassium.	h	60,6	59,6	58,5	57,4	56,4	55,5	54,6	»	»	»	»
	Ammonium.	h	60,6	60,2	59,7	59,2	58,8	58,3	57,9	57,5	»	»	»
SULFATES.	Cadmium.	h	60,6	57,8	55,6	53,6	51,7	50,2	»	»	»	»	»
	Cuivre.	h	60,6	58,1	56,2	54,2	52,5	51,0	»	»	»	»	»
	Zinc.	h	60,6	58,3	56,4	54,6	52,8	51,3	50,1	»	»	»	»
	Fer.	h	60,6	58,3	56,4	54,6	52,8	51,3	50,1	»	»	»	»
	Manganèse.	h	60,6	58,3	56,5	54,7	53,1	»	»	»	»	»	»
	Magnésium.	h	60,6	58,7	57,0	»	»	»	»	»	»	»	»
	Sodium.	h	60,6	59,0	57,6	»	»	»	»	»	»	»	»
	Potassium.	h	60,6	59,2	58,0	»	»	»	»	»	»	»	»
	Ammonium.	h	60,6	60,0	59,3	58,7	58,2	57,7	57,2	56,7	»	»	»
		p	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50

V. — Conséquences. Loi des modules.

Les résultats précédents conduisent à diverses conséquences que je vais maintenant exposer. A la simple inspection des tableaux graphiques, on voit d'abord que les métaux alcalins correspondent aux plus grandes hauteurs capillaires, et les métaux des dernières classes aux moindres élévations.

Les composés salins donnent généralement lieu à des hauteurs moindres que l'eau pure. Je n'ai trouvé que deux exceptions à cette règle; ce sont les chlorures d'ammonium et de lithium qui donnent lieu à une surélévation de 2 millimètres relativement à l'eau, pour des dissolutions concentrées.

Si l'on considère que les métaux alcalins, qui donnent les moindres dépressions, ont de faibles poids atomiques, on est conduit à conclure que les dépressions sont en rapport avec le poids atomique des molécules. L'influence est évidente, mais elle n'est pas la seule, ni même la principale; on trouve en effet que le potassium et le sodium, avec des équivalents très-inégaux, agissent sensiblement de la même manière, au point de vue de la capillarité; le calcium et le magnésium, avec des équivalents plus faibles, dépriment au contraire davantage. Les actions capillaires dépendent aussi, et même principalement, de la constitution intime de la molécule; c'est pourquoi je me suis préoccupé de rapporter les effets produits aux molécules elles-mêmes, et de comparer ces effets entre eux. Je suis ainsi arrivé aux résultats dont il me reste maintenant à donner l'exposé.

Je suppose qu'on ait formé, avec les différents sels, une série de dissolutions, que je désignerai sous le nom de *dissolutions normales*, renfermant un poids de sel égal à son équivalent, mesuré en grammes, dissous dans un litre d'eau pure, quel que soit du reste le volume total. Si l'on prend

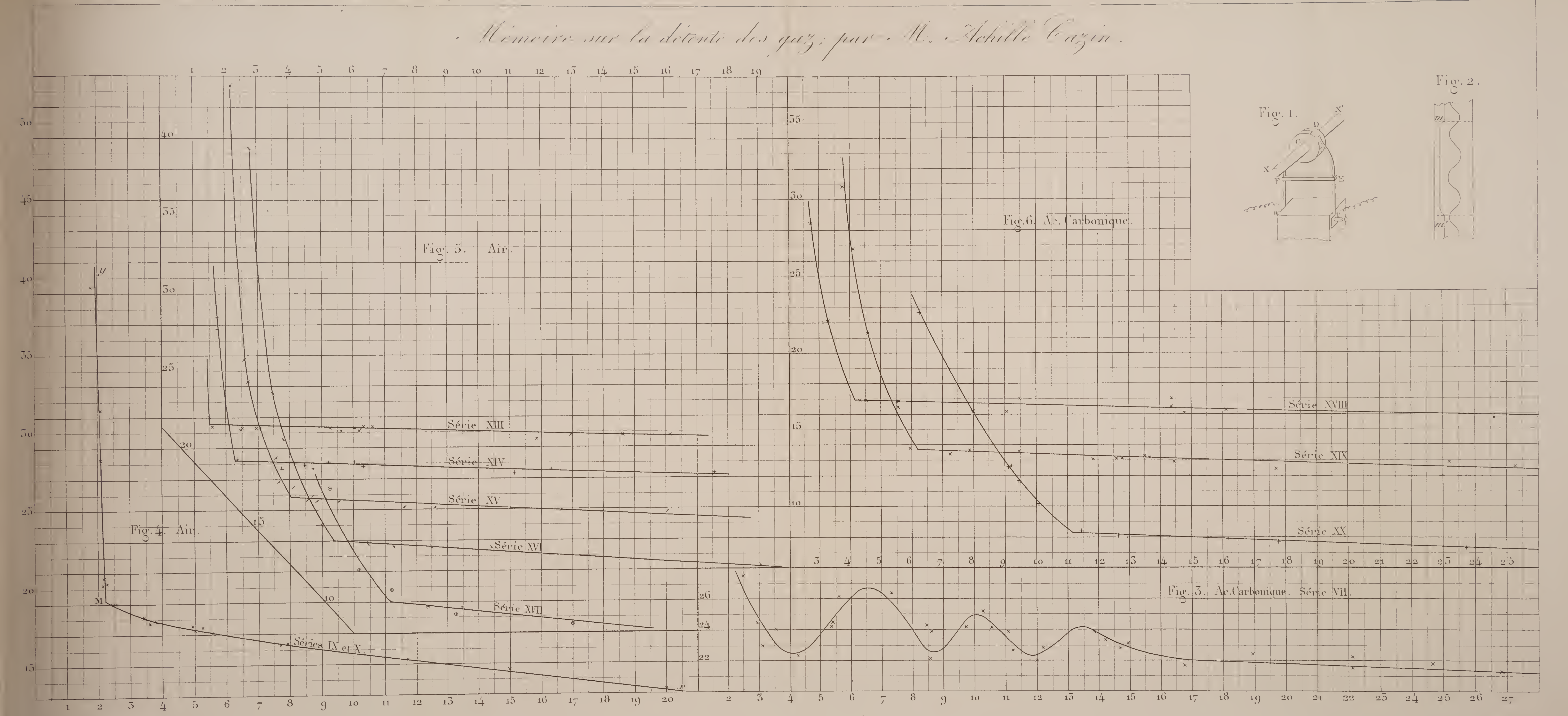
les hauteurs capillaires relatives à ces diverses dissolutions, on obtiendra le tableau suivant dans lequel les colonnes p renferment les nombres équivalents des sels, et les colonnes h les hauteurs capillaires correspondantes.

	CHLORURES.		BROMURES.		IODURES.		SULFATES.		AZOTATES.		SULFITES.		HYPO-SULFITES.		CARBONATES.		BICAR-BONATES.	
	p	*h*	*p*	*h*	*p*	*h*	*p*	*h*	*p*	*h*	*p*	*h*	*p*	*h*	*p*	*h*	*p*	*h*
Ammonium.....	54	60,9	98	58,7	»	»	66	59,7	80	59,8	»	»	»	»	»	»	70	59,8
Lithium.......	43	60,8	»	»	134	57,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Potassium......	75	59,3	119	57,1	166	55,4	87	58,2	101	58,4	79	58,0	95	57,8	69	58,9	91	58,2
Sodium........	59	59,6	»	»	»	»	71	58,4	85	58,7	63	58,3	79	58,2	53	59,1	75	58,5
Calcium........	56	59,4	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Magnésium....	»	»	»	»	»	»	60	58,3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Strontium......	80	58,0	»	»	»	»	»	»	106	56,9	»	»	»	»	»	»	»	»
Baryum........	105	56,9	»	»	196	53,1	»	»	131	55,9	»	»	»	»	»	»	»	»
Manganèse.....	»	»	»	»	»	»	76	57,3	90	57,4	»	»	»	»	»	»	»	»
Fer............	»	»	»	»	155	54,5	76	57,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Zinc...........	68	58,1	»	»	160	54,0	81	57,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cuivre.........	»	»	»	»	»	»	80	56,8	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cadmium.......	92	56,5	136	54,5	183	52,5	104	55,3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Plomb.........	»	»	»	»	»	»	»	»	166	54,0	»	»	»	»	»	»	»	»
Argent.........	»	»	»	»	»	»	»	»	170	54,4	»	»	»	»	»	»	»	»
Thallium......	»	»	»	»	»	»	»	»	265	50,5	»	»	»	»	»	»	»	»

Ce tableau permet de comparer entre eux les différents sels : ce que je ferai de deux manières distinctes. En premier lieu, je considérerai les sels d'un même métal, du potassium, par exemple, qui figure dans tous les groupes, et, dans chacune des colonnes *h*, je retrancherai le nombre inscrit en face d'un métal du nombre qui convient au potassium ; j'obtiendrai ainsi un nouveau tableau, ci-joint, dans lequel les colonnes Δ expriment les différences qui viennent d'être définies. En second lieu, je comparerai entre eux, de la même manière, les sels qui renferment un même radical métalloïdique, en commençant par les chlorures, et j'obtiendrai un second tableau analogue au premier. Voici ces deux tableaux :

	CHLORURES.	BROMURES.	IODURES.	SULFATES.	AZOTATES.	SULFITES.	HYPOSULFITES.	CARBONATES.	BICARBONATES.
	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Potassium.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sodium....	+0,3	"	"	+0,2	+0,3	+0,3	+0,4	+0,2	+0,3
Ammonium.	+1,6	+1,6	"	+1,5	+1,4	"	"	"	+1,6
Lithium....	+1,5	"	+1,6	"	"	"	"	"	"
Calcium....	+0,1	"	"	"	"	"	"	"	"
Magnésium.	"	"	"	+0,1	"	"	"	"	"
Strontium..	−1,3	"	"	"	−1,5	"	"	"	"
Baryum....	−2,4	"	−2,3	"	−2,5	"	"	"	"
Manganèse.	"	"	"	−0,9	−1,0	"	"	"	"
Fer........	"	"	−0,9	−1,0	"	"	"	"	"
Zinc.......	−1,2	"	−1,4	−1,2	"	"	"	"	"
Cuivre.....	"	"	"	−1,4	"	"	"	"	"
Cadmium..	−2,8	−2,6	−2,9	−2,9	"	"	"	"	"
Plomb.....	"	"	"	"	−4,4	"	"	"	"
Argent.....	"	"	"	"	−4,0	"	"	"	"
Thallium...	"	"	"	"	−7,9	"	"	"	"

	POTASSIUM.	SODIUM.	AMMONIUM.	LITHIUM.	CALCIUM.	MAGNÉSIUM.	STRONTIUM.	BARYUM.	MANGANÈSE.	FER.	ZINC.	CUIVRE.	CADMIUM.	PLOMB.	ARGENT.	THALLIUM.
	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Chlorures...........	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bromures...........	2,2	»	2,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2,0	»	»	»
Iodures............	3,9	»	»	3,8	»	»	»	3,8	»	»	4,1	»	4,0	»	»	»
Sulfates............	1,1	1,2	1,2	»	»	»	»	»	»	»	1,1	»	1,2	»	»	»
Azotates......... ..	0,9	0,9	1,1	»	»	»	1,1	1,0	»	»	»	»	»	»	»	»
Sulfites............	1,3	1,3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Hyposulfites.........	1,5	1,4	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Carbonates..........	0,4	0,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Bicarbonates........	1,1	1,1	1,1	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»


Mémoire sur la détente des gaz; par M. Achille Cazin.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3. Ac. Carbonique. Série VII.
Fig. 4. Air.
Fig. 5. Air.
Fig. 6. Ac. Carbonique.
Série XIII
Série XIV
Série XV
Série XVI
Série XVII
Séries IX et X
Série XVIII
Série XIX
Série XX

Si l'on considère, dans ces deux derniers tableaux, les nombres situés sur une même ligne horizontale, on voit qu'ils sont sensiblement constants; si d'un autre côté on remarque que ces nombres ont été déduits d'expériences nombreuses, faites sur des sels très-différents; si l'on note enfin qu'ils se rapportent à des sels dont les poids équivalents sont très-inégaux, puisqu'ils varient entre 43, équivalent du chlorure de lithium, et 265, équivalent de l'azotate de thallium, on est conduit à admettre les conclusions suivantes :

1° Si l'on compare deux séries de dissolutions salines normales (c'est-à-dire renfermant 1 équivalent de sel dissous dans 1 litre d'eau), et contenant deux métaux distincts, potassium et cadmium par exemple, les différences dans les hauteurs capillaires seront constantes, quelle que soit la nature du radical métalloïdique associé à chacun des deux métaux;

2° Si l'on compare deux séries de dissolutions salines, également normales, renfermant deux radicaux métalloïdiques distincts, ceux des sulfates et des chlorures par exemple, les différences dans les hauteurs capillaires seront constantes, quelle que soit la nature du métal associé;

3° Puisque les dissolutions étudiées sont dans les mêmes conditions, et diffèrent uniquement par la substitution d'une molécule métallique ou métalloïdique à une autre, il est permis de considérer les différences des hauteurs capillaires comme caractéristiques des molécules constituantes des sels, et comme servant à comparer leurs actions capillaires qui sont, en définitive, de véritables actions moléculaires.

Je désigne les différences dont je viens de parler sous le nom de *modules capillaires*, et je vais en donner le tableau résumé, soit pour les radicaux métalliques, soit pour les radicaux métalloïdiques, en les comparant dans

chaque série au radical qui donne lieu aux plus grandes élévations capillaires. Ce sera le chlore pour les métalloïdes, et pour les métaux l'ammonium, au lieu du potassium qui avait servi précédemment de point de départ, afin d'éviter les modules négatifs.

Table des modules.

RADICAL métallique.	ÉQUIVALENTS.	MODULES.	RADICAL métalloïdique.	ÉQUIVALENTS.	MODULES.
		mm			mm
Ammonium, AzH^4.	18	0,0	Chlorures, Cl....	35,5	0,0
Lithium, Li......	7	0,05	Carbonates, CO^3..	30	0,5
Sodium, Na......	23	1,2	Azotates, AzO^6...	62	1,0
Magnésium, Mg..	12	1,4	Bicarbonates, C^2O^5	52	1,1
Calcium, Ca.....	20	1,4	Sulfates, SO^4.....	48	1,2
Potassium, K....	39	1,5	Sulfites, SO^3.....	40	1,3
Manganèse, Mn..	27,5	2,5	Hyposulfites, S^2O^3.	56	1,4
Fer, Fe..........	28	2,5	Bromures, Br....	80	2,1
Zinc, Zn.........	32,5	2,7	Iodures, I........	127	3,9
Cuivre, Cu.......	32	2,9			
Strontium, St....	44	2,9			
Baryum, Ba......	69	3,9			
Cadmium, Cd....	56	4,3			
Argent, Ag......	108	5,5			
Plomb, Pb.......	104	5,9			
Thallium, Tl....	203	7,9			

D'après ce qui précède, les nombres inscrits dans les deux colonnes des modules expriment donc les abaissements de hauteur capillaire qui résultent de la substitution d'un radical métallique à l'ammonium ou d'un radical métalloïdique au chlore. Ces mêmes nombres jouissent encore d'une autre propriété importante qu'on peut énoncer ainsi : « Le module d'un sel est égal à la somme des modules de ses deux radicaux. » Prenons pour exemple le module de l'azotate de baryum (Ba, AzO^6) comparé au chlorhydrate d'ammoniaque (AzH^4, Cl). Le module du baryum,

par rapport à l'ammonium, est 3,9; celui du radical AzO^6, par rapport au chlore, est 1,0; le module de l'azotate de baryum sera donc 4,9, et c'est ce nombre qu'il faut retrancher de la hauteur normale 60,9, relative au chlorhydrate d'ammoniaque, pour avoir la hauteur 56,0 relative à l'azotate de baryum. L'expérience donne 55,9, nombre qui coïncide en effet avec le précédent, à un dixième de millimètre près.

La détermination des modules a été faite en prenant des dissolutions renfermant 1 équivalent de sel dissous dans 1 litre d'eau. Il pourrait sembler, au premier abord, meilleur de prendre des dissolutions plus concentrées, renfermant, par exemple, 2 équivalents de sel, afin d'avoir des différences de hauteur plus considérables. Mais, en agissant ainsi, on serait exposé à divers inconvénients.

En premier lieu, il y a beaucoup de sels dont la dissolution ne va pas au delà de l'équivalent, et alors les comparaisons deviendraient impraticables. Pour l'azotate de thallium, qui est assez peu soluble, j'ai même été obligé de déterminer son module en prolongeant théoriquement son indicatrice, qui diffère peu de celle de l'azotate d'argent, à poids égaux de sels.

Secondement, quand on compare des dissolutions étendues, l'expérience montre que les effets capillaires sont sensiblement proportionnels aux quantités des substances essayées; mais il n'en est plus de même pour les dissolutions concentrées, où les actions propres des molécules ne sont plus indépendantes les unes des autres. Il semble donc que pour que les molécules salines puissent être considérées comme parvenues à l'état de liberté, il faut qu'elles se trouvent dans un milieu dissolvant suffisamment étendu. Il y a là quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans les phénomènes de dissociation signalés par M. Henri Sainte-Claire Deville.

En opérant sur des dissolutions très-étendues, on a de

plus l'avantage d'éliminer plus complétement l'influence de la densité qui, autrement, aurait sur les expériences capillaires une action sensible. Les dissolutions employées peuvent, en effet, être alors considérées comme ayant une densité moyenne, à peu près constante.

Ajoutons, enfin, que le module d'un sel n'est égal à la somme des modules de ses deux radicaux, qu'à la condition que chacun des deux radicaux, pris séparément, n'exerce pas une trop forte dépression capillaire. Dans ce cas, il serait nécessaire d'introduire, comme il suit, un terme correctif. Remarquons, en effet, que les dépressions capillaires produites par la substitution d'une molécule à une autre dépendent des hauteurs à partir desquelles elles sont comptées, et, d'après la loi des hauteurs dans les tubes très-fins, on peut admettre qu'elles sont proportionnelles à ces hauteurs elles-mêmes. Cela posé, soient μ et ν les modules de deux radicaux, comptés à partir d'une même hauteur, $h = 60,9$, relative au chlorhydrate d'ammoniaque; si l'on substitue d'abord le premier radical, on a déjà une hauteur déprimée, $h' = h - \mu$; si l'on substitue ensuite le second, on aura une nouvelle dépression définie, d'après ce qui précède, par la relation

$$\nu' = \frac{h'}{h}\nu = \frac{h-\mu}{h}\nu = \nu - \frac{\mu\nu}{h}.$$

La dépression totale sera donc

$$\Delta = \mu + \nu' = \mu + \nu - \frac{\mu\nu}{h}.$$

Dans les expériences rapportées précédemment, le terme correctif $\frac{\mu\nu}{h}$ reste toujours très-petit et négligeable, car il ne porte, comme on peut s'en assurer, que sur les centièmes de millimètre, et se confond avec les erreurs possibles d'observation. Mais il n'en serait plus de même pour des dissolutions concentrées.

VI. — Rapprochements et analogies.

Qu'il me soit permis, en terminant ce travail, de signaler, à titre purement théorique, diverses analogies intéressantes entre les résultats dus à la capillarité et les résultats d'autres théories bien connues.

Je rappellerai d'abord que, dans une Communication adressée précédemment à l'Académie (29 novembre 1869), sur les actions capillaires comparées du chlore, du brome et de l'iode dans les chlorures, bromures et iodures de potassium et de cadmium, j'ai pu constater, entre les actions de ces trois métalloïdes, une relation analogue à celle qui existe entre les densités, les poids atomiques, les chaleurs de combustion, etc., c'est-à-dire que l'action capillaire du brome est sensiblement égale à la moyenne des actions du chlore et de l'iode.

MM. Favre et Silbermann, dans leur Mémoire sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires, quatrième Partie, ont reconnu qu'il existe, pour la combustion des corps, des modules calorifiques avec lesquels les modules capillaires ont la plus grande analogie. Si l'on combine, en effet, les métaux avec différents radicaux métalloïdiques, tels que : oxygène, chlore, brome, iode, etc., on trouve que les équivalents calorifiques des combinaisons binaires, à l'état de dissolution, offrent entre eux des différences constantes. On peut expliquer cette analogie, en remarquant que les phénomènes capillaires, comme les phénomènes calorifiques, dépendent en définitive d'un même élément de mécanique moléculaire, ordinairement désigné sous le nom de *force vive*, et dont les transformations multiples, si elles étaient bien connues, permettraient sans doute de ramener à une même origine la plupart des théories de Physique et de Chimie.

Parmi les phénomènes qui sont intimement liés à la force vive des molécules, on peut encore citer la réfraction de la

lumière. Le pouvoir réfringent est représenté par l'expression $\frac{n^2 - 1}{d}$, où le numérateur $n^2 - 1$ mesure précisément une différence de force vive. On trouve dans les *Annales de l'Observatoire*, tome IX des *Mémoires*, un travail de M. Fouqué sur cette matière. Si l'on analyse les résultats obtenus par l'auteur, on constate encore des relations remarquables entre les effets de la réfraction et ceux de l'action capillaire. Je citerai notamment le suivant. M. Fouqué montre que les dissolutions salines ont généralement un pouvoir réfringent inférieur à celui de l'eau, qui est 0,780, à la température de 15 degrés; et il note une exception unique pour le chlorure de lithium, dont le pouvoir réfringent est de 0,922, et, par conséquent, surpasse notablement celui de l'eau. On a vu, d'un autre côté, que le chlorure de lithium est, avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le seul sel qui donne une hauteur capillaire supérieure à celle de l'eau. Il y a, dans ce rapprochement, l'indication d'une relation manifeste entre les deux genres de phénomènes, et il était intéressant d'examiner si l'analogie se continuait pour le chlorhydrate d'ammoniaque, que M. Fouqué n'avait pas compris dans ses expériences. J'ai trouvé plus tard les nombres nécessaires à cette vérification, dans une thèse de M. Seguin sur les indices de réfraction (année 1852), et j'ai reconnu en effet que le pouvoir réfringent du chlorhydrate d'ammoniaque est égal à 1,052, et, par conséquent, surpasse, non-seulement celui de l'eau, mais même celui du chlorure de lithium, ainsi que cela arrive pour les actions capillaires. D'après la loi des modules capillaires, on pourrait même prévoir que ces deux sels sont les seuls, parmi les sels d'origine inorganique du moins, qui présentent cette double propriété.

J'ai cherché à vérifier s'il était possible d'établir une loi des modules pour les pouvoirs réfringents, comme pour les

pouvoirs capillaires, mais divers essais ne m'ont pas donné jusqu'à présent de résultats satisfaisants. Cette circonstance tient probablement aux variations de densité résultant des phénomènes de contraction que les sels produisent en se dissolvant dans l'eau. Ces variations de densité n'ont pas d'influence notable sur la capillarité, quand on opère sur des dissolutions étendues; elles paraissent, au contraire, modifier assez profondément les pouvoirs réfringents. Pour obtenir des effets comparables à ce dernier point de vue, il faudrait que les sels puissent se dissoudre sans contraction. M. Fouqué remarque, page 188 de son Mémoire, que l'écart entre le calcul et l'expérience, dans la loi bien connue de Biot et Arago, est surtout sensible pour le chlorure de zinc qui donne lieu à une différence dix fois supérieure aux erreurs probables de l'expérience. Mais en même temps on reconnaît que le chlorure de zinc, par sa dissolution dans l'eau, produit une contraction exceptionnelle. Si l'on dissout 206 grammes du sel dans un litre d'eau, non-seulement le volume primitif de l'eau n'a pas augmenté, mais il s'est contracté de plus d'un sixième.

Je n'insiste pas davantage sur ces réflexions; elles suffisent pour montrer l'intérêt qui s'attache à l'étude des actions capillaires, et pour définir le sens dans lequel je me propose de diriger mes recherches ultérieures.

MÉTHODE UNIVERSELLE POUR RÉDUIRE ET SATURER D'HYDROGÈNE LES COMPOSÉS ORGANIQUES;

Par M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

1. Par la méthode que je vais décrire, un composé organique quelconque peut être transformé dans un carbure d'hydrogène, renfermant d'ordinaire la même quantité de carbone, et le plus hydrogéné parmi ceux qui offrent cette composition. Depuis les alcools et les acides gras, jusqu'aux corps aromatiques; depuis les carbures éthyléniques, presque saturés d'hydrogène, jusqu'aux carbures pyrogénés les plus riches en carbone, tels que la benzine, la naphtaline, l'anthracène, le bitumène; depuis les principes hydrogénés, jusqu'à leurs dérivés perchlorurés; depuis les amides et les alcalis éthyliques, jusqu'au cyanogène, et jusqu'aux corps azotés complexes, tels que l'indigotine et l'albumine, c'est-à-dire sur plus de cent corps différents, j'ai expérimenté cette méthode, sans rencontrer d'exception. Elle s'applique même aux matières noires, telles que l'ulmine, la houille, le charbon de bois, matières que l'on est habitué à regarder comme placées en dehors du domaine des réactions régulières : c'est cette extension illimitée qui m'a paru justifier le nom de *méthode universelle*.

2. Les résultats que je viens d'annoncer peuvent être réalisés par un seul et même procédé : ce procédé consiste à chauffer le composé organique à 275 degrés, dans un tube scellé, pendant dix à vingt heures, avec un grand excès d'acide iodhydrique. L'acide doit être employé à l'état de solution aqueuse saturée à froid et dont la *densité* soit *double de celle de l'eau*. J'évalue à une centaine d'atmosphères la pression développée dans ces circonstances. L'excès du réactif, sur le poids nécessaire pour produire la

réaction théorique, est d'autant plus grand que le composé organique est plus pauvre en hydrogène. Ainsi 20 à 30 parties d'hydracide suffisent pour 1 partie d'un alcool ou d'un acide gras ; tandis que les corps aromatiques exigent 80 à 100 fois leur poids du réactif; l'indigotine et les matières charbonneuses, encore davantage.

3. Le pouvoir réducteur de l'acide iodhydrique s'explique, parce que cet hydracide, en solution aqueuse, commence à se résoudre en iode et hydrogène, à la température de 275 degrés, et même au-dessous. En présence des principes organiques, la même décomposition se produit, et la plus grande partie de l'hydrogène qui en résulte se porte sur lesdits principes organiques, tandis qu'une autre partie de ce même hydrogène devient libre. Cette dernière portion varie beaucoup suivant les corps mis en présence de l'acide iodhydrique, toutes choses égales d'ailleurs. Les plus grandes quantités d'hydrogène libre que j'aie obtenues l'ont été dans la réduction des matières ulmiques et des carbures pyrogénés très-riches en carbone.

4. Je rappellerai que la méthode exposée dans ce Mémoire dérive des procédés à l'aide desquels en 1855 et 1857 j'ai réussi à changer :

1° Les bromures d'éthylène et de propylène en hydrures correspondants, par la réaction simultanée de l'iodure de potassium et de l'eau seuls, à 275 degrés [1];

2° La glycérine, alcool triatomique, en l'éther iodhydrique d'un alcool monoatomique, par l'iodure de phosphore [2]; et même en hydrure de propylène, à l'aide de la trichlorhydrine et de l'iodure de potassium [3];

3° Le sulfure de carbone en gaz des marais, au moyen de l'acide iodhydrique gazeux [4].

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 54.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 257.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 58.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 145; 1858.

Ces diverses expériences sont, si je ne me trompe, les premières qui aient signalé les composés iodés comme agents réducteurs en chimie organique. Elles n'ont pas tardé à recevoir des applications plus étendues : je veux parler du procédé classique par lequel M. Lautemann (1860) a transformé l'acide lactique [1] en acide propionique, tant au moyen de l'iodure de phosphore et de l'eau que de l'acide iodhydrique. M. R. Schmitt [2] et M. Dessaignes [3] ont appliqué, chacun de son côté, le même procédé à la transformation de l'acide tartrique en acides malique et succinique. De là, une méthode générale pour ramener les acides à fonction mixte (acides-alcools), à l'état d'acides à fonction simple moins oxygénés. M. Kekulé [4] a reconnu depuis que deux phases successives peuvent être distinguées dans cette réduction. Pendant la première, il se forme un acide iodé (acides iodopropionique, iodacétique, iodosalicylique, etc.), décomposable ensuite par l'acide iodhydrique. Enfin, à l'aide de l'acide iodhydrique, MM. Erlenmeyer et Wanklyn [5], ont changé la mannite, alcool hexatomique, en l'éther iodhydrique d'un alcool hexylique, monoatomique, et M. de Luynes a réussi à transformer de même en alcool butylique, monoatomique, l'érythrite, c'est-à-dire un alcool tétratomique [6].

Alcools polyatomiques et acides-alcools, tels étaient donc les principaux corps susceptibles d'éprouver l'action réductrice, et l'on avait même érigé cette remarque en une théorie générale, laquelle semblait imposer une limite très-nette à l'action réductrice de l'acide iodhydrique.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 217.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 106.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 759; 1860.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 221; 1864.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 364; 1861.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 385; 1864.

Cependant cette limite n'existe pas en réalité. En effet, ayant repris mes premières expériences, en m'aidant des lumières apportées par les observations que je viens de rappeler, j'ai réussi à découvrir une nouvelle méthode de réduction, capable de donner lieu à des effets infiniment plus intenses et plus généraux que toutes celles qui avaient été décrites jusqu'à présent : c'est cette méthode qui forme le sujet du présent Mémoire.

5. Je me suis surtout attaché à étudier les produits extrêmes de l'hydrogénation, comme les plus décisifs : ce sont des carbures d'hydrogène et spécialement des carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$. Mais il est clair qu'en diminuant la proportion de l'acide iodhydrique, sa concentration, ou la température des réactions, on doit pouvoir réaliser toutes les réductions intermédiaires.

L'expérience vérifie ces prévisions. Par exemple : L'acide succinique, $C^8H^6O^8$, avant d'être changé en hydrure de butylène, C^8H^{10}, forme d'abord de l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$;

Le phénol, $C^{12}H^6O^2$, produit d'abord de la benzine, $C^{12}H^6$, puis de l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$;

La naphtaline, $C^{20}H^8$, fournit tour à tour les hydrures $C^{20}H^{10}$, $C^{20}H^{12}$, $C^{20}H^{14}$ et $C^{20}H^{22}$;

La térébenthène, $C^{20}H^{16}$, donne successivement naissance aux hydrures $C^{20}H^{18}$, $C^{20}H^{20}$ et $C^{20}H^{22}$.

L'étude de la série aromatique et celle des carbures complexes fournissent une multitude de chaînes semblables de transformations. Chacune de ces transformations représente une méthode spéciale, applicable à tous les cas analogues.

6. La méthode générale d'hydrogénation réussit également avec les composés simples et avec les composés complexes, c'est-à-dire formés par l'association de deux composés plus simples et dont les résidus se manifestent dans certaines réactions.

Dans la réduction des composés simples [1], on observe des transformations extrêmement nettes : la totalité des corps mis en expérience éprouve le changement désigné par l'équation. Mais, la réduction n'ayant lieu qu'à partir d'une certaine température, il importe de faire remarquer qu'elle s'exerce seulement sur les produits qui subsistent à cette température.

7. Quant aux composés complexes, soumis à l'influence réductrice, ils se dédoublent d'ordinaire, en reproduisant les deux carbures qui répondent à leurs générateurs. On tire de là une méthode nouvelle et générale de dédoublement, applicable soit aux composés complexes que l'on savait dédoubler par les moyens connus, tels que les éthers et les amides ordinaires; soit aux alcalis et à certains carbures d'hydrogène.

La théorie des carbures complexes et celle des carbures polymères sont éclairées par là d'une vive lumière : soit que le carbure se dédouble sous l'influence du réactif; soit qu'il donne naissance à un carbure unique, saturé d'hydrogène, et renfermant le carbone dans un état de condensation identique à celui du carbure primitif. L'étude du styrolène, de l'éthylbenzine, de la naphtaline, de l'anthracène, celle des dérivés polymériques de l'éthylène, du propylène, de l'amylène, du térébène, etc., fournissent à cet égard les résultats les plus catégoriques.

Jusqu'ici on n'avait guère su opérer de semblables dédoublements que par les procédés d'oxydation. Mais les dédoublements opérés par réduction sont plus nets et plus simples, comme il était facile de le prévoir. En effet, les corps oxydants attaquent à la fois le carbone et l'hydrogène et donnent lieu, en raison de l'attaque du carbone, à des

---

[1] J'appelle *carbures simples* les carbures engendrés par la combinaison successive de plusieurs molécules de formène, *ajoutées une à une*. Les *composés simples* sont engendrés par les carbures simples, réagissant sur les autres corps sans addition de carbone.

destructions plus compliquées que celles qui résulteraient d'un dédoublement régulier. Les agents hydrogénants eux-mêmes peuvent agir sur le carbone, toutes les fois qu'ils possèdent des propriétés alcalines : objection justifiée par l'étude des réductions opérées à l'aide des métaux alcalins à une haute température. L'acide iodhydrique, au contraire, est sans action directe sur le carbone.

Les résultats que l'on peut obtenir par la nouvelle méthode, dans les études analytiques relatives à la constitution des matières organiques, sont à peu près illimités ; car il n'est presque aucun problème général de chimie organique qui ne doive attendre de cette méthode, soit des solutions inespérées, soit tout au moins une lumière inattendue.

8. Je partagerai l'exposition de mes expériences en cinq Parties distinctes, savoir :

1° Série des corps gras proprement dits ;

2° Série aromatique ;

3° Corps azotés ;

4° Carbures d'hydrogène complexes et polymères ;

5° Matières charbonneuses.

Mais, avant d'exposer ces résultats, il m'a paru convenable d'entrer dans quelques détails sur les procédés mis en œuvre, sur les méthodes d'analyse et sur les phénomènes thermochimiques qui se développent pendant les réactions.

§ I. — Procédés expérimentaux.

La méthode universelle de réduction ne fournit tous ses résultats, et spécialement ses résultats extrêmes, que dans les conditions suivantes, qu'il importe de préciser : elles se rapportent :

1° A la concentration de l'acide et à la nature des corps réducteurs ;

2° A la proportion relative de l'hydracide ;

3° A la température des réactions;
4° A leur durée;
5° Au mode de chauffage;
6° A la nature des vases.

1° *Agents réducteurs.*

1. En général, j'ai employé un acide iodhydrique dont la densité était double de celle de l'eau. Cet acide est nécessaire pour produire les réductions extrêmes.

Un tel acide se prépare sans difficulté par la réaction de l'iode sur le phosphore rouge en présence d'une petite quantité d'eau (procédé Personne). On opère avec une proportion d'eau suffisante pour prévenir la formation de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. Le gaz iodhydrique est dégagé soit immédiatement, soit avec le concours d'une douce chaleur; il traverse un premier flacon laveur contenant un peu d'eau distillée qui se sature d'abord, et agit ensuite pour arrêter les vapeurs d'iode. Puis vient un flacon rempli à moitié d'eau distillée et entouré d'eau froide. On opère la saturation sans autre précaution; mais il est bon d'attendre au lendemain pour la compléter, afin que la liqueur ait le temps de perdre la chaleur dégagée par la dissolution. On termine alors la saturation, en entourant le flacon avec de l'eau maintenue à zéro par des fragments de glace. Pendant toutes ces opérations, on évite avec soin la lumière solaire et surtout la rentrée de l'air dans les appareils, l'acide iodhydrique n'étant altérable par la lumière qu'avec le concours de l'oxygène ou d'un corps soit oxydant, soit réducteur, comme je m'en suis assuré. Le contact des substances organiques doit être également évité avec le plus grand soin.

Les chiffres suivants indiquent la densité et la concentration de deux échantillons, de 5 à 6 kilogrammes chacun, pris au hasard parmi ceux que j'ai employés dans mes expériences.

Premier échantillon. (Densité à 14 degrés : 2,026.)

	Acide iodhydrique réel.
10 grammes renferment...........	$6^{gr},95$
10 centimètres cubes	$14^{gr},10$

Iode libre : inférieur à 1 millième.

Deuxième échantillon. (Densité à 12 degrés : 2,058.)

	HI.
10 grammes renferment...........	$7^{gr},09$
10 centimètres cubes	$14^{gr},60$

Iode libre : 2,3 millièmes.

L'acide iodhydrique à ce degré de concentration produit très-nettement toutes les réactions que j'ai annoncées.

2. Un hydracide d'une densité égale à 1,8 ou 1,7 ou 1,50 peut encore produire certaines réductions intermédiaires; mais il est insuffisant pour la plupart des réductions extrêmes. La benzine, par exemple, n'est pas attaquée par un acide à ces degrés de concentration. On trouvera plus loin (p. 463) une théorie thermochimique qui explique cette différence entre l'activité des diverses solutions d'acide iodhydrique; quoi qu'il en soit de la théorie, le fait est facile à vérifier.

3. J'en dirai autant de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré : dans des expériences inédites sur la réduction de l'acide citrique, la présence de ce composé m'a paru entraver les réductions, parce qu'il augmente la stabilité de l'acide iodhydrique.

4. Les causes qui entravent la réaction de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré sont rendues plus manifestes lorsqu'on opère avec l'iodhydrate d'ammoniaque. En effet, l'iodhydrate d'ammoniaque employé en grand excès n'agit de façon à fixer l'hydrogène ni sur l'acide acétique, ni sur le phénol; il n'agit pas même vers 360 degrés, et bien qu'à cette température le sel soit dans un état de dissociation

partielle. Ces faits prouvent que la stabilité de l'acide iodhydrique est accrue par la présence d'un corps, tel que l'ammoniaque, capable de former avec lui un composé défini soit à la température de l'expérience, soit à une température plus basse. La thermochimie rend encore compte de ces différences, attendu que l'acide iodhydrique perd une portion de son énergie virtuelle sous forme de chaleur, en s'unissant avec l'ammoniaque ou avec l'hydrogène phosphoré (*voir* p. 457).

5. L'iodure de potassium, que j'avais employé en présence de l'eau, dans mes premières expériences de 1857, transforme en effet les bromures d'éthylène, de propylène, etc., en hydrures correspondants. Mais il semble ne réagir qu'à la condition de former au préalable un composé iodé. En effet, l'iodure de potassium n'agit à 280 degrés, ni sur les composés oxygénés très-stables, tels que l'acide acétique, ni sur les corps bromés non susceptibles de double décomposition, tels que la benzine monobromée.

6. L'iodure de phosphore peut rendre de grands services. Mais il ne faudrait pas croire qu'il soit préférable, dans tous les cas, à l'acide iodhydrique libre et très-concentré. En effet, dans mes expériences sur la glycérine, l'iodure de phosphore a produit seulement l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I; tandis que l'acide iodhydrique libre engendre, comme on l'a reconnu depuis, l'éther propyliodhydrique, C^6H^7I. Ces différences tiennent au concours de l'eau ou de ses éléments, nécessaires pour une décomposition régulière.

7. L'acide iodhydrique gazeux n'est pas non plus préférable à l'hydracide dissous, pourvu que l'on emploie ce dernier en solution saturée et en excès convenable. En effet, l'hydracide gazeux donne naissance à de l'iode libre, lequel exerce une action destructive et carbonisante, beaucoup plus intense que celle exercée par l'iode dissous dans un excès d'acide iodhydrique liquide. En outre, les phéno-

mènes thermochimiques ne sont pas les mêmes dans les deux cas; parce que la destruction d'une partie de l'acide iodhydrique dissous donne lieu à la dilution du surplus au sein de la liqueur aqueuse, phénomène qui est accompagné par un dégagement de chaleur considérable.

8. Il est nécessaire de tenir compte des réactions propres de l'iode. L'iode libre lui-même, chauffé avec divers composés organiques, détermine certaines actions réductrices : ce que j'explique par la formation préalable de l'acide iodhydrique, aux dépens de l'hydrogène d'une portion desdits composés organiques : cette formation est en effet facile à constater.

Mais l'iode détermine en même temps la transformation polymérique des composés organiques, comme le montrent mes expériences sur le styrolène et sur divers autres carbures [1]; ladite transformation est accompagnée de déshydratation, quand elle a lieu sur des corps oxygénés. Le concours de ces divers phénomènes, déshydratation, déshydrogénation partielle et polymérisation, finit par donner lieu à la production de matières charbonneuses aux dépens des corps mis en expérience.

Dans les épreuves faites sur la benzine, le toluène, les corps aromatiques et même sur l'acide acétique, en présence d'une quantité insuffisante d'hydracide et à 275 degrés, j'ai observé de nombreux exemples de ce genre d'altérations. Elles sont d'autant plus énergiques que l'on opère à une température plus élevée. Aucun composé organique ne résiste à l'action de l'iode libre au-dessus de 250 degrés, pas même les carbures forméniques, tels que $C^{10}H^{12}$ ou $C^{12}H^{14}$. Cependant, en présence d'un grand excès d'hydracide, ces carbures ne sont pas altérés par l'iode, au moins jusqu'à 300 degrés.

9. On peut éviter ces altérations en ajoutant du phosphore

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 170 et 235.

rouge dans les tubes, de façon à régénérer à mesure l'hydracide aux dépens de l'eau de la dissolution. Toutefois, en opérant ainsi, on s'expose à un autre inconvénient, à savoir la formation plus ou moins abondante de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, lequel entrave les réactions. En outre, le dosage de l'iode mis à nu, c'est-à-dire de l'hydrogène employé, devient impossible. Aussi, j'ai préféré d'ordinaire opérer sans autre précaution que celle d'employer un excès d'hydracide, excès suffisant pour que l'iode, changé dans la liqueur en acide iodhydrique ioduré, perdît presque toute son activité.

2° *Proportion relative de l'hydracide.*

J'emploie un poids d'hydracide qui s'élève jusqu'à 80 ou 100 fois le poids du composé que l'on veut changer en carbure absolument saturé.

Cette proportion n'est pas nécessaire, lorsqu'il s'agit des réductions intermédiaires, ou de la transformation des éthers iodhydriques en carbures d'hydrogène. Elle le devient, au contraire, lorsque l'on veut changer les acides en carbures d'hydrogène; enfin, j'en ai spécialement constaté la nécessité dans mes expériences sur la benzine, sur les substances aromatiques et sur les carbures pyrogénés.

On comprend la nécessité d'une si grande quantité d'acide iodhydrique, en se reportant aux faits relatés plus haut (p. 399). En effet, la destruction d'une portion de l'hydracide, par suite de la réduction commençante, ne tarde pas à abaisser le titre de ce qui reste jusqu'au degré de dilution où toute réaction cesse.

Par exemple, la transformation de la benzine, $C^{12}H^{6}$, en hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, exige théoriquement (pour chaque équivalent de benzine, $C^{12}H^{6}$) 8 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire d'iode, I; d'où il résulte qu'une partie de benzine détruit un peu plus de 13 fois son poids d'acide iodhydrique sec, HI, c'est-à-dire 19 à 20 fois son poids d'une solution aqueuse saturée de cet hydracide.

Une partie de naphtaline détruit de même plus de 14 fois son poids d'hydracide sec; l'anthracène encore davantage. Tous ces chiffres ont été vérifiés par des dosages directs de l'iode mis en liberté.

Si donc on veut que la réaction se développe jusqu'au bout, et sans que le titre acide de la liqueur tombe au-dessous de la limite d'activité, il faut employer un poids d'hydracide égal à 5 fois environ le poids de celui qui serait strictement nécessaire d'après les équivalents : ce qui fait 80 à 100 parties d'hydracide pour 1 partie de substance organique.

3° *Température de la réaction.*

1. Les réductions opérées par l'acide iodhydrique commencent dès la température ordinaire avec certaines substances. D'autres réductions ont lieu à 100, à 150, à 200, à 250 degrés, etc. Ces températures doivent être déterminées pour chaque corps par une étude spéciale, étude féconde en résultats puisqu'elle conduit en général à découvrir toute une série de réactions intermédiaires.

Mais, lorsqu'on veut obtenir les réductions extrêmes et préparer les carbures tout à fait saturés, il faut opérer vers 275 à 280 degrés.

Par exemple, à 250 degrés, la benzine n'est nullement attaquée par l'acide iodhydrique; l'acide acétique ne l'est pas davantage; tandis que ces mêmes corps sont entièrement changés en carbures saturés vers 275 degrés.

Certains carbures, même plus altérables que la benzine, tels que le térébène, demeurent en partie inaltérés au bout de vingt heures de contact avec l'hydracide à 250 degrés.

Au contraire, les carbures pyrogénés éprouvent une première hydrogénation dès 200 degrés (anthracène, naphtaline, etc.); parfois même vers 100 degrés (acénaphtène); sans pouvoir cependant être saturés d'hydrogène avant 275 degrés.

Ce sont là des faits d'expérience. Ils s'expliquent parce que l'acide iodhydrique en solution aqueuse éprouve à peine un commencement de décomposition spontanée jusqu'à 270 degrés : ce n'est que vers ce terme que la décomposition commence à devenir considérable.

2. En général il faut se garder de dépasser 300 degrés, et même d'atteindre cette température, parce que la décomposition spontanée de l'acide iodhydrique devient assez intense pour que l'hydrogène formé brise les tubes les plus résistants. Alors même que les tubes ont résisté, la tension de l'hydrogène qui subsiste à la température ordinaire est si grande, que l'ouverture des tubes est très-dangereuse pour l'opérateur : j'ai été blessé deux fois dans ces conditions. Ce n'est pas qu'à la rigueur, on ne puisse encore opérer dans ces conditions limites; mais il convient de diminuer outre mesure les poids de matière mis en expérience.

Enfin, vers le rouge sombre, l'iode mis en liberté carbonise et détruit complétement la plupart des carbures d'hydrogène. La limite de 280 degrés assignée aux réactions n'est donc point arbitraire.

4° *Durée des réactions.*

Un contact prolongé est nécessaire pour accomplir les réactions de l'acide iodhydrique. Au bout de deux ou trois heures, par exemple, la benzine ne fournit qu'une petite quantité d'hydrure d'hexylène; comme on peut le constater à l'aide de l'acide nitrique fumant, lequel dissout la benzine et respecte l'hydrure d'hexylène. De même, les carbures camphéniques s'arrêtent d'abord à l'hydrure de terpilène, $C^{20}H^{20}$, composé fort stable et qui n'est changé entièrement en hydrure saturé, $C^{20}H^{22}$, que par un contact très-prolongé à 280 degrés.

Il faut donc prolonger les expériences pendant dix à douze heures, au moins, et souvent pendant vingt-quatre heures.

5° *Appareils de chauffage.*

Toutes mes expériences ont été exécutées avec des bains d'huile et dans des appareils que j'ai décrits ailleurs ([1]) : à l'aide de ces bains, on peut régler la température et la maintenir constante et uniforme dans toutes les parties de l'appareil, à quelques degrés près.

Ces conditions ne me paraissent pas pouvoir être remplies dans les bains d'air spéciaux, dont l'emploi tend aujourd'hui à se généraliser, à cause de quelques avantages secondaires de commodité et de propreté. En effet, il est facile de s'assurer, à l'aide de thermomètres placés convenablement, que la température peut varier de 40 à 50 degrés, dans de semblables bains d'air, et en des points situés à quelques centimètres les uns des autres; cela arrive surtout lorsqu'on opère à des températures très-élevées, vers 300 degrés par exemple.

Ces variations s'expliquent parce que les bains d'air dont il s'agit n'ont pas une masse suffisante pour acquérir dans toutes leurs parties une température constante et à l'abri des effets des rayonnements et refroidissements locaux. Aussi ces bains ne conviennent-ils point pour les expériences faites à un degré précis, telles que les réductions extrêmes opérées par l'acide iodhydrique.

6° *Vases.*

Pour opérer dans les conditions extrêmes que j'ai définies, les tubes de verre sont les seuls vases qui puissent être employés : les matras et objets analogues n'étant pas susceptibles de résister aux énormes pressions développées par les réactions. Ces pressions sont faciles à imaginer. En effet, il s'agit de chauffer jusque vers 280 degrés une solution aqueuse renfermant 70 pour 100 de son poids de gaz iodhy-

---

([1]) *Leçons sur les méthodes générales de Synthèse en Chimie organique*, p. 107; 1864, chez Gauthier-Villars.

drique; en outre, il se dégage de l'hydrogène libre, lequel possède parfois, à lui seul, une tension de 15 à 20 atmosphères, après que le tube a été ramené à la température ordinaire. La pression développée dans les tubes vers 280 degrés dépasse probablement une centaine d'atmosphères.

Cependant, il n'est pas très-difficile de surmonter ces difficultés. J'ai trouvé en verrerie des tubes de verre vert suffisamment épais et résistants; j'en ai fait aussi fabriquer de grandes quantités, et pendant trois années consacrées aux expériences décrites dans le présent Mémoire, j'ai chauffé près de quinze cents tubes de ce genre, qui ont résisté; la proportion des explosions n'a pas dépassé un cinquième des tubes mis en œuvre. Le travail de ces tubes exige des précautions spéciales, à cause de leur grande épaisseur et de la nécessité d'éviter la trempe des parties travaillées à la lampe; mais ces précautions sont trop connues des chimistes accoutumés à souffler le verre, pour y insister davantage.

§ II. — Méthodes d'analyse.

Je comprends sous ce titre les sujets suivants :

1° Introduction des matières mises en expérience dans les tubes, sous un poids connu;

2° Ouverture des tubes, récolte des substances gazeuses, liquides et solides;

3° Dosage de l'iode mis en liberté;

4° Examen des gaz, etc.

1° *Remplissage des tubes.*

1. Soit d'abord le cas le plus général, celui où l'on fait réagir l'acide iodhydrique dissous sur un composé liquide.

Le tube est fermé par un bout, étranglé de l'autre et effilé en entonnoir, le tout sans diminuer en aucun point le rapport primitif entre l'épaisseur du verre et son diamètre

intérieur : car la résistance dépend uniquement de ce rapport.

Par l'étranglement, on fait descendre ensuite un tube très-étroit, lequel débite un courant d'acide carbonique. Cette opération a pour but de remplacer l'air contenu dans le gros tube par un gaz facile à absorber à la fin de l'expérience.

Cela fait, on verse dans le gros tube, à l'aide d'un entonnoir effilé, voire même directement, 5, 10, 20 ou 25 centimètres cubes d'acide iodhydrique dissous : cette proportion dépend des circonstances. Le tube ne doit pas être rempli à plus de moitié de sa capacité intérieure, afin de permettre aux liquides de se dilater.

On introduit alors un poids connu de la substance mise en expérience, $0^{gr},4$ à $0^{gr},5$, s'il s'agit d'une réaction extrême; ou bien 1 gramme ou même 2 grammes, s'il s'agit d'une réaction qui exige moins d'hydrogène. Cette pesée peut être faite de diverses manières, par exemple par différence, en versant le liquide placé à l'avance dans un vase taré. En opérant avec précaution, on peut déterminer, à quelques milligrammes près, le poids du liquide introduit dans le tube.

On scelle alors ledit tube à la lampe, en ayant soin de le terminer par une pointe très-fine et très-courte, placée à l'extrémité d'une portion un peu plus large et plus épaisse.

2. Dans les cas où l'on veut connaître avec plus d'exactitude le poids du liquide mis en expérience, on le pèse dans une ampoule, à la manière ordinaire; on scelle cette ampoule, et on l'introduit dans le tube, avant toute autre opération. On étrangle ensuite celui-ci; on le remplit d'acide carbonique, puis d'acide iodhydrique; on le scelle; enfin on brise les pointes de l'ampoule intérieure à l'aide de quelques secousses.

3. Les matières solides seront, de même, pesées et intro-

duites à l'avance, toutes les fois qu'elles n'agiront pas immédiatement sur l'hydracide.

4. Veut-on faire agir un gaz sur la solution aqueuse d'acide iodhydrique, divers cas peuvent se présenter. Supposons d'abord le gaz insoluble dans cette solution (oxyde de carbone) : on remplit alors le tube vide avec ledit gaz par déplacement; puis on y verse l'acide iodhydrique. Ce procédé ne permet pas de mesurer exactement le gaz introduit, parce que la solution iodhydrique dégage une partie de l'hydracide sous forme gazeuse pendant qu'on l'introduit, en expulsant un volume correspondant du gaz mis en expérience.

5. Aussi est-il préférable de remplir avec la solution iodhydrique une grande ampoule, de 3 à 5 centimètres cubes, et de mesurer exactement le volume extérieur de cette ampoule. On la scelle et on la place dans un gros tube de verre vert fermé par un bout. On étrangle celui-ci, et on le remplit d'oxyde de carbone (ou de tout autre gaz), par déplacement, à une température et sous une pression connues. Le volume de ce dernier gaz sera déterminé à la fin de l'expérience par le jaugeage du tube de verre vert.

6. Le même mode expérimental s'applique fort bien aux gaz absorbables par la solution aqueuse d'acide iodhydrique, tels que le cyanogène, ou l'éthylène.

7. On doit opérer d'une manière analogue avec certains solides que l'acide iodhydrique altère immédiatement, tels que le cyanure de mercure. Ces corps solides, réduits en poudre, sont introduits dans un petit tube de verre mince, taré, à col étranglé; on pèse, on scelle à la lampe le petit tube et on le place dans le gros tube de verre vert qui renferme la solution iodhydrique. Dans ce cas, il reste quelques dixièmes de centimètre cube d'air au sein du petit tube qui renferme la matière solide : on peut à la rigueur en tenir compte; mais on peut aussi négliger ce petit volume de gaz étranger.

8. Supposons que l'on veuille faire agir le gaz iodhydrique sur un corps solide ou liquide. Dans cette circonstance, il n'est plus nécessaire d'employer des tubes aussi résistants; car la pression ne saurait dépasser 3 ou 4 atmosphères. Aussi peut-on avoir recours à des tubes beaucoup plus grands et d'une capacité de quelques centaines de centimètres cnbes. Mais il faut choisir un verre aussi peu altérable que possible par l'acide iodhydrique; car cet agent attaque le verre, et spécialement les traces de sulfate de soude contenues dans le verre, avec formation d'hydrogène sulfuré : remarque déjà faite par M. Hautefeuille.

Ceci posé, on introduit le liquide ou le solide dans une petite ampoule scellée, en prenant un poids calculé d'avance, d'après le volume du gaz iodhydrique qui doit réagir sur lui (lequel doit être en général employé en grand excès). On étrangle alors le gros tube, on le remplit par déplacement avec du gaz iodhydrique ([1]), et on le scelle à la lampe.

9. Soit enfin la réaction entre deux gaz, tels que le cyanogène et l'acide iodhydrique gazeux. On introduit le cyanogène, par déplacement, dans une ampoule dont le volume soit égal au dixième ou au vingtième de celui du gros tube; on scelle l'ampoule; on l'introduit dans le gros tube; on étrangle celui-ci; on le remplit, par déplacement, avec du gaz iodhydrique et on le scelle à la lampe. On brise enfin, par quelques secousses, les pointes de l'ampoule intérieure.

Les indications précédentes comprennent toutes les difficultés que j'ai eu occasion de résoudre dans mes expériences.

10. Les tubes, une fois remplis, sont introduits dans des

([1]) Ce gaz ne doit pas être séché sur le chlorure de calcium, parce qu'il en déplace l'acide chlorhydrique.

étuis de fer forgé, à tête vissée, placés dans un bain d'huile et chauffés à une température fixe pendant un temps convenable.

2° *Ouverture des tubes. — Récolte des produits.*

1. *Récolte des gaz.* — Le chauffage terminé, on retire du bain d'huile encore tiède les tubes de fer, et on les laisse refroidir pendant quelques heures ; on en dévisse la tête, et l'on fait sortir les tubes, en les faisant glisser avec précaution sur un linge. Cette opération doit être exécutée avec une extrême prudence, attendu que la pointe des tubes est excessivement fine et fragile.

Le tube de verre est alors introduit dans un mélange réfrigérant, afin de diminuer autant que possible la tension des carbures et autres gaz qu'il renferme.

Cela fait, on le saisit à la main et on l'introduit rapidement dans une grande éprouvette pleine de mercure et placée sur la cuve à gaz ; un léger choc, ménagé avec prudence, rompt la pointe courte et effilée du tube contre la paroi supérieure de l'éprouvette.

Cette manipulation inspire toujours quelque inquiétude aux opérateurs inexpérimentés, à cause du brusque dégagement des gaz, surtout quand la pointe est trop longue ou mal effilée. Cependant, lorsque la manipulation est adroitement exécutée, les gaz se dégagent régulièrement et sans projection. C'est seulement dans le cas d'une rupture trop brusque et d'un tube trop chargé d'hydrogène qu'il peut se produire des explosions : accident fort rare d'ailleurs, car je ne l'ai observé que cinq fois pendant le cours d'expériences dans lesquelles j'ai ouvert sur le mercure plus de cinq cents tubes. Même dans le cas d'explosion, il n'y a presque aucun risque pour l'opérateur, s'il a soin de se placer sur le côté et un peu en arrière de l'éprouvette dans laquelle le tube doit être ouvert. En effet, l'éprouvette, en se brisant, amortit le choc, et les fragments sont

projetés en avant, en même temps que le mercure est lancé en arrière; mais la personne placée latéralement est à peu près complétement à l'abri.

L'ouverture des tubes sur la cuve à mercure est indispensable, toutes les fois que l'on veut mesurer les gaz des réactions.

Si l'on se borne à une analyse qualitative des gaz à la récolte des liquides et autres produits, on peut opérer avec moins de risques. En effet, il suffit alors d'ouvrir la fine pointe des tubes, en la présentant au jet d'une lampe d'émailleur : les gaz se dégagent par la pointe ramollie, sans danger d'explosion. En opérant adroitement, on peut transporter aussitôt sur le mercure le tube entr'ouvert et recueillir une portion des gaz qu'on analyse ensuite; mais ce procédé ne permet point d'en mesurer le volume total.

Supposons les gaz recueillis sur le mercure par le premier procédé, c'est-à-dire sans perte. Le gaz dégagé dans l'éprouvette ne représente qu'une portion de celui qui était contenu dans le tube avant son ouverture, puisque le tube demeure rempli de gaz, sous une pression indiquée par la hauteur du mercure dans l'éprouvette. Après avoir mesuré cette hauteur, on enlève le tube, en l'attirant par son extrémité inférieure et de façon à éviter le contact du mercure avec l'acide iodhydrique; puis on mesure le gaz contenu dans l'éprouvette, avec les précautions ordinaires. D'autre part, on jauge, au moyen d'une burette graduée pleine d'eau, le volume occupé par les gaz dans le tube lui-même. Ce volume, après les corrections convenables, doit être ajouté à celui des gaz mesurés directement, pour représenter le volume total des gaz obtenus.

Or ledit volume total ne représente pas seulement les gaz de la réaction, mais aussi l'acide carbonique introduit au début de l'expérience et le gaz iodhydrique dégagé par les solutions saturées. Il convient d'éliminer aussitôt ces gaz étrangers, afin de restreindre autant que possible la réac-

tion du gaz iodhydrique sur le mercure; réaction plus lente d'ailleurs qu'on ne serait porté à le croire, à cause de la formation immédiate d'une pellicule d'iodure à la surface du métal. On mesure donc le gaz recueilli sur le mercure; on y introduit une goutte d'eau qui absorbe le gaz iodhydrique, puis un petit fragment de potasse, qui absorbe l'acide carbonique [1]. Il reste alors l'hydrogène, les carbures gazeux et, exceptionnellement, l'oxyde de carbone. On mesure le mélange de ces gaz avec exactitude, et l'on calcule aisément le volume total produit dans la réaction.

2. *Récolte des liquides*. — Les tubes renferment en général deux couches liquides, savoir :

1° Une couche légère, formée par les carbures liquides contenant une trace d'iode en dissolution.

2° Une couche pesante, formée par une liqueur aqueuse qui contient l'acide iodhydrique non décomposé, l'iode libre, les acides organiques, l'ammoniaque, etc.;

1° *Carbures*. — Pour séparer cette couche légère, on élargit d'abord à la lime l'ouverture du tube de verre, sans toutefois rendre son diamètre supérieur à quelques millimètres; on y verse de l'eau à l'aide d'une burette graduée (*voir* plus haut), de façon à faire remonter les carbures liquides jusque dans la partie étranglée. A ce moment, on décante à l'aide d'un tube effilé les carbures liquides : ce qui s'exécute avec une précision plus grande que l'on ne serait porté à le croire d'abord. On introduit aussitôt lesdits carbures dans un petit tube fermé par un bout, et on les réunit avec les produits semblables fournis par la série des autres tubes dans lesquels on a effectué la même réaction.

On y dose l'iode libre, à l'aide d'une solution titrée

---

[1] Elle absorbe aussi l'hydrogène sulfuré, produit en petite quantité par la réaction de l'hydracide sur le sulfate de soude du verre. Pour plus de rigueur, on peut absorber ce gaz avant l'acide carbonique, au moyen d'une goutte de sulfate de cuivre.

d'acide sulfureux. La proportion de l'iode dissous par les carbures n'est un peu notable qu'avec les carbures incomplétement saturés d'hydrogène, tels que les carbures benzéniques, les hydrures de naphtaline, etc. Au contraire, les carbures, $C^{2m}H^{2m+2}$, tout à fait saturés d'hydrogène, ne retiennent en dissolution que des traces d'iode.

Après avoir isolé les liquides carburés, on les distille. Tantôt le carbure est unique, et sa rectification s'opère à point fixe. Mais il arrive parfois, surtout lorsqu'on traite par l'acide iodhydrique un carbure ou un alcali complexe, que l'on obtient un mélange de 2, 3,... carbures. On a recours alors à la méthode des distillations fractionnées et à l'emploi des réactifs appropriés, tels que l'acide nitrique fumant, l'acide sulfurique ordinaire ou fumant, le brome, etc. [1].

Un certain nombre de distillations fractionnées ont été exécutées à l'aide d'un petit appareil, que je crois devoir signaler ici, parce qu'il m'a beaucoup servi dans le cours des présentes recherches : il permet d'exécuter les rectifications et les distillations fractionnées sur de très-petites quantités de matière.

On sait que les plus petites cornues tubulées qui soient fournies par le commerce de la verrerie ont une capacité d'une dizaine de centimètres cubes. Si l'on introduit seulement 1 ou 2 centimètres cubes de liquide dans une telle cornue, la boule du thermomètre qui règle la distillation ne peut pas être plongée entièrement dans le liquide. Or, si l'on se borne à laisser la boule du thermomètre dans la vapeur, la température de la distillation ne peut pas être déterminée, même avec une approximation très-grossière, parce que la masse de la vapeur est trop petite par rapport à la masse du verre de la cornue et à la surface rayonnante

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 165, et t. XVI, p. 176 et suivantes.

que présente celle-ci. Tantôt l'air ambiant refroidit la cornue et, par suite du rayonnement, le thermomètre; tantôt, au contraire, la flamme du bec de gaz employée pour la distillation donne lieu à des phénomènes de surchauffe. Enfin, les surfaces réunies de la cornue et de son col sont assez grandes pour amener la déperdition d'une portion de matière relativement considérable, je veux dire la portion par laquelle la cornue se trouve mouillée.

J'ai réussi à atténuer beaucoup ces inconvénients, en faisant construire des vases et des thermomètres proportionnés au poids des petites quantités de liquide sur lesquelles j'avais parfois à opérer. Il suffit, à cet effet, de prendre de minces tubes de verre, fermés par un bout, et d'y souder latéralement, à la partie supérieure, un petit tube abducteur : le tout constitue l'équivalent d'une cornue tubulée de forme cylindrique. On fait construire une collection de tubes de ce genre, dont la capacité peut être aussi réduite qu'on le désire. En opérant avec ces cornues en miniature et avec des thermomètres à très-petites boules; en plaçant dans le liquide une parcelle de charbon de bois, destiné à régulariser l'ébullition; en chauffant la cornue sur une flamme très-petite et bien réglée; enfin en disposant cette même cornue au centre d'une sorte de tuyau plus large, formé avec une feuille de clinquant roulée, lequel la préserve contre les courants d'air; en opérant ainsi, dis-je, on peut exécuter des distillations fractionnées et des rectifications à point fixe, avec une assez grande exactitude, même lorsque l'on opère sur quelques grammes de matière seulement.

2° *Substances contenues dans la liqueur aqueuse.* — Ces substances peuvent être soit des acides, soit des alcalis; les autres principes solubles, tels que les alcools, les éthers, les aldéhydes et les amides, ne résistant guère à l'acide iodhydrique dans les conditions décrites. L'ammoniaque est même le seul alcali définitivement stable que l'on re-

trouve dans les produits qui ont subi l'action prolongée d'une température de 280 degrés.

On isole les *alcalis* par les méthodes ordinaires, fondées, comme on sait, sur le déplacement des alcalis à l'aide de la potasse, sur leur volatilité ou leur solubilité dans l'éther, enfin sur leur transformation ultérieure en composés salins.

Les *acides* peuvent être fort divers. Je signalerai seulement les acides acétique et butyrique. Pour isoler ces deux acides, on change en acide iodhydrique l'iode libre, au moyen de l'acide sulfureux; on neutralise la liqueur avec le carbonate de plomb; on filtre : la liqueur ne renferme plus guère que l'acétate (ou le butyrate) de plomb, avec une petite quantité d'iodure. On la traite par l'hydrogène sulfuré, pour séparer le plomb; on filtre, on fait bouillir un moment pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Cela fait, on sature la liqueur par le carbonate de chaux, et l'on évapore à cristallisation. Si l'acétate ou le butyrate de chaux demeurait souillé par un peu d'iodure, il faudrait le traiter par l'acide sulfurique étendu, agiter la liqueur avec de l'éther qui dissout l'acide organique, et agiter à son tour l'éther avec de l'hydrate de chaux pour régénérer le sel calcaire dans une liqueur aqueuse. On filtre celle-ci, on précipite par l'acide carbonique l'excès de chaux dissoute, on fait bouillir, on filtre, et l'on évapore, de façon à faire cristalliser l'acétate (ou le butyrate) de chaux.

3. *Récolte des solides.* — Les corps solides et insolubles dans la liqueur aqueuse peuvent être de deux natures : carbures solides ou matières charbonneuses.

Carbures. — En faisant agir l'hydracide sur certains carbures pyrogénés, à une température de 180 à 200 degrés et en présence du phosphore rouge, on obtient des hydrures tantôt liquides, tantôt solides et cristallisés. Ces hydrures sont faciles à isoler par une simple décantation de la couche aqueuse, suivie de lavages à l'eau pure.

Matières charbonneuses. — Elles se produisent surtout dans les réactions de l'acide iodhydrique, employé en proportion insuffisante et à haute température : elles résultent d'une action secondaire exercée par l'iode qui devient libre au début des transformations (*voir* p. 401). On les isole par des lavages à l'eau et à l'acide sulfureux. J'ai donné des détails plus circonstanciés sur ces matières dans le *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. IX, p. 23.

3° *Dosage de l'iode libre.*

Les produits étant recueillis, il s'agit de soumettre la réaction à une étude plus précise. Le premier point essentiel, c'est de déterminer le poids de l'hydrogène fixé sur la matière que l'on a transformée. Or ce poids est facile à connaître; car chaque équivalent d'hydrogène fixé résulte de la décomposition d'un équivalent d'acide iodhydrique et répond, par conséquent, à la mise en liberté d'un équivalent d'iode. Cet équivalent d'iode ne contracte d'ailleurs aucune combinaison, dans les conditions de mes expériences; il devient réellement libre, et son dosage fournit aux expériences un contrôle capital, contrôle qui fait défaut dans la plupart des réactions organiques.

Le dosage de l'iode mis en liberté dans ces conditions n'offre aucune difficulté. Après avoir ouvert les tubes et décanté les carbures liquides ou solides, on verse le contenu des tubes dans une grande quantité d'eau; on rince le tube à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et l'on titre aussitôt la liqueur, au moyen d'une solution étendue d'acide sulfureux. Il convient d'employer une solution récemment préparée, afin d'en éviter l'altération par la lumière; on titre cette solution elle-même au moyen d'un poids connu d'iode, 1 gramme par exemple, dissous dans une solution concentrée d'iodure de potassium. Ces titrages sont bien connus des chimistes; ils s'exécutent aisément, quand on a soin d'opérer avec des liqueurs suffisamment

étendues et avec de l'acide sulfureux récemment préparé.

Au poids de l'iode ainsi trouvé, on ajoute les petites quantités retenues soit par les carbures liquides, soit par les matières charbonneuses, quantités que l'on mesure également avec l'acide sulfureux.

4° *Examen et analyse des gaz.*

1. *Essais préalables.* — Supposons les gaz débarrassés des produits absorbables par la potasse, comme il a été dit page 412 :

1° On recherche d'abord s'ils renferment quelque composé absorbable par le brome ou par l'acide sulfurique concentré : mais ce cas ne se présente jamais dans les réductions opérées vers 275 degrés par l'acide iodhydrique. On ne rencontre pas non plus dans ces réductions de vapeur chlorée, bromée ou iodée, ce qui simplifie singulièrement les analyses.

2° On recherche ensuite l'oxyde de carbone, en traitant les gaz par une solution acide de chlorure cuivreux; mais la présence de l'oxyde de carbone est elle-même exceptionnelle. Elle ne s'observe qu'avec l'acide formique et les corps qui en dérivent (cyanures, acide oxalique, acide camphorique, etc.).

En général, les gaz se réduisent aux carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et à l'hydrogène libre. Les gaz peuvent être mêlés eux-mêmes avec la vapeur d'autres carbures liquides, tels que les carbures de la même série; dans certains cas, ils renferment les vapeurs de la benzine, $C^{12}H^{6}$, et des carbures $C^{2n}H^{2n-6}$. Ces derniers carbures seront aisément reconnus et séparés par l'emploi de l'acide nitrique fumant [1]. Supposons-les donc absents ou élimi-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série t. XII, p. 167, et t. XVI, p. 179.

nés, l'analyse se réduira aux carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, mêlés entre eux et avec l'hydrogène.

2. *Analyse eudiométrique.* — Soit d'abord un seul carbure mêlé avec l'hydrogène. On brûle dans l'eudiomètre le mélange gazeux. Si le carbure est connu qualitativement, cette analyse suffit.

Par exemple, soit un mélange d'hydrure de propylène, C^6H^8, et d'hydrogène, H^2; appelons x la proportion de C^6H^8, et y celle de H^2, on aura

$x + y = a$ (volume primitif),

$3x = b$ (volume de l'acide carbonique produit par la combustion),

$6x + \frac{3}{2}y = c$ (diminution totale du volume après la combustion et l'absorption de l'acide carbonique).

Je n'insiste pas sur ces calculs, dont j'ai exposé les types dans un autre Mémoire (¹).

Mais souvent le carbure n'est pas connu qualitativement. Or, dans ce cas, l'analyse eudiométrique n'en révèle pas la nature. En effet, les divers carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, mêlés avec l'hydrogène, peuvent fournir des résultats équivalents. Par exemple,

$$C^2H^4,$$
$$C^4H^6 + H^2,$$
$$C^6H^8 + 2H^2,$$
$$C^8H^{10} + 3H^2$$

fournissent les mêmes nombres à l'analyse.

3. Méthode des dissolvants. — Pour résoudre le problème, il faut avoir recours à la méthode des dissolvants, employée conformément aux préceptes que j'ai donnés il y a treize ans (²). A cet effet, on agite le mélange gazeux avec un certain volume d'alcool absolu, bien purgé d'air.

(On purge l'alcool en le faisant bouillir dans une fiole

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LI, p. 59 et 76 (1857).
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LI, p. 62.

dont le col a été étiré à la lampe, recourbé et engagé pendant l'ébullition sous une couche de mercure. On fait passer l'alcool de la fiole dans l'éprouvette, sans le mettre un seul instant en contact avec l'air.)

L'alcool absolu dissout les carbures d'hydrogène, de préférence à l'hydrogène; il dissout spécialement les carbures condensés, qu'il partage avec l'espace vide de l'éprouvette, conformément aux lois connues de la solubilité des gaz.

En effet, 1 volume d'alcool absolu, privé d'air et mis en présence d'un gaz pur, à la température ordinaire, dissout environ :

Formène, C^2H^4	$\frac{1}{2}$	vol.	ou	0,5
Hydrure d'éthylène, C^4H^6	$1\frac{1}{2}$	»	ou	1,5
Hydrure de propylène, C^6H^8	6	»		
Hydrure de butylène, C^8H^{10}. 12 à	15	vol.	selon la température.	

Les vapeurs d'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, et celles des carbures plus élevés sont encore plus solubles.

D'autre part, d'après M. Bunsen, 1 volume du même dissolvant dissout environ :

Hydrogène, H^2	$\frac{1}{14}$	volume	ou	0,07
Azote, Az^2	$\frac{1}{8}$	»	ou	0,12

Ces nombres suffisent pour donner une idée de l'action dissolvante exercée par l'alcool absolu sur les gaz précédents, purs ou mélangés; mais il importe de développer la marche qu'il convient de suivre dans l'emploi de ce dissolvant.

4. *Répartition des gaz entre le dissolvant et l'espace vide. — Premier traitement alcoolique.* — Soit, par exemple, un mélange des carbures ci-dessus avec l'hydrogène et l'azote. Agitons ce mélange avec un volume d'alcool absolu tel que, *après l'absorption, le volume de l'alcool soit égal au volume du gaz non dissous, sous la*

pression normale [1]. Dans ces conditions, le rapport entre la portion de chaque gaz dissoute et la portion non dissoute est donné par le coefficient de solubilité.

Le *résidu gazeux* non dissous renfermera donc :

$\frac{2}{3}$ ou 0,67 du formène qu'il contenait d'abord,
$\frac{2}{5}$ ou 0,40 de l'hydrure d'éthylène,
$\frac{1}{7}$ ou 0,14 de l'hydrure de propylène,
$\frac{1}{16}$ ou 0,06 de l'hydrure de butylène.

Mais, par contre, ce même résidu gazeux contiendra :

$\frac{14}{15}$ ou 0,93 de l'hydrogène,
$\frac{8}{9}$ ou 0,89 de l'azote.

D'autre part, l'*alcool* tiendra en dissolution :

$\frac{1}{15}$ ou 0,07 de l'hydrogène contenu dans le mélange primitif,
$\frac{1}{9}$ ou 0,11 de l'azote,
$\frac{1}{3}$ ou 0,33 du formène,
$\frac{3}{5}$ ou 0,60 de l'hydrure d'éthylène,
$\frac{6}{7}$ ou 0,86 de l'hydrure de propylène,
$\frac{15}{16}$ ou 0,94 de l'hydrure de butylène.

Si le volume de l'alcool était double du volume final du résidu gazeux, le résidu renfermerait

$\frac{1}{31}$ ou 0,03 de C^8H^{10} primitif,
$\frac{1}{13}$ ou 0,08 de C^6H^8,
$\frac{1}{4}$ ou 0,25 de C^4H^6,
$\frac{1}{2}$ ou 0,50 de C^2H^4;

mais il contiendrait

$\frac{7}{8}$ ou 0,88 de H^2,
$\frac{4}{5}$ ou 0,80 de Az^2.

---

[1] Il ne faudrait pas confondre cet énoncé avec tel autre, dans lequel il s'agirait d'*un mélange gazeux agité avec son volume d'alcool* : sous cette dernière forme les raisonnements et les calculs sont bien plus compliqués.

En général, soit m le volume de l'alcool, exprimé en centimètres cubes;

Soit n le volume du résidu final, après l'absorption;

Soit c le coefficient de solubilité d'un gaz quelconque contenu dans le mélange;

Sous la pression normale de $0^{m},760$, ce gaz se trouvera distribué, entre le liquide et l'espace vide superposé, suivant les rapports $mc : n$. Le volume dissous sera donc les

$$\frac{mc}{mc+n}$$

du volume dudit gaz dans le mélange primitif, et le volume non dissous sera les

$$\frac{n}{mc+n}.$$

Si la pression était H, au lieu de $0^{m},760$, le coefficient de solubilité varierait proportionnellement, c'est-à-dire qu'il faudrait remplacer c par $c\frac{H}{760}$.

Développons les conséquences de cette formule, afin de montrer comment l'emploi des dissolvants doit être dirigé et quel parti on peut en tirer : il s'agit d'ailleurs des méthodes mêmes à l'aide desquelles j'ai exécuté les analyses des gaz que j'ai rencontrés dans mes expériences.

5. *Examen de la partie non dissoute. — Procédé par épuisement.* — J'examinerai séparément la partie dissoute dans l'alcool et la partie non dissoute. Commençons par cette dernière.

Quel sera l'effet d'un second traitement alcoolique? en supposant que le rapport entre le volume de l'alcool et celui du résidu gazeux qu'il ne dissout pas soit de nouveau représenté par $\frac{m}{n}$, résultat qu'il est toujours facile de réaliser dans les expériences; la pression finale est d'ailleurs supposée égale à $0^{m},760$.

Ceci posé, chaque gaz se distribuera entre le dissolvant et l'espace superposé, suivant les rapports $mc : n$; le volume non dissous sera donc une fraction $\frac{n}{mc+n}$ du volume total dudit gaz (après le premier traitement), c'est-à-dire qu'il sera représenté par la fraction $\left(\frac{n}{mc+n}\right)^2$ du volume total dudit gaz dans le mélange primitif. Après N traitements semblables le volume dudit gaz sera réduit, dans la partie non dissoute, à la fraction

$$\left(\frac{n}{mc+n}\right)^N = \left(\frac{1}{1+\frac{m}{n}c}\right)^N,$$

du volume total qu'il occupait avant tout traitement. Comme la fraction $\frac{1}{1+\frac{m}{n}c}$ est plus petite que l'unité, on voit que le volume absolu du gaz sur lequel on raisonne peut être réduit, après un nombre convenable de traitements, à une fraction aussi petite que l'on voudra de son volume initial.

Soit $m = n$, en particulier, la fraction ci-dessus devient

$$\left(\frac{1}{c+1}\right)^N.$$

6. *Application aux carbures forméniques.* — Précisons davantage, en examinant ce qui se passera avec les carbures et autres gaz signalés plus haut.

Pour l'hydrure de butylène, C^8H^{10}, $c = 15$ environ; donc

$$\frac{1}{c+1} = \frac{1}{16};$$

Deux traitements réduiront ce gaz, dans le résidu, à $\frac{1}{256}$.

Pour l'hydrure de propylène, C^6H^8, $c = 6$; donc

$$\frac{1}{c+1} = \frac{1}{7};$$

Deux traitements réduiront ce gaz à $\frac{1}{49}$,

Trois » » à $\frac{1}{343}$, etc.

Pour l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, $c = 1\frac{1}{2}$; donc

$$\frac{1}{c+1} = \frac{2}{5}.$$

Deux traitements réduiront ce gaz à $\frac{1}{6}$ environ;

Trois » » à $\frac{1}{16}$ »

Quatre » » à $\frac{1}{40}$ »

Cinq » » à $\frac{1}{100}$ »

Six » » à $\frac{1}{250}$ » etc.

Pour le formène, C^2H^4, $c = \frac{1}{2}$; donc

$$\frac{1}{c+1} = \frac{2}{3}.$$

L'épuisement sera bien plus lent qu'avec les gaz précédents. Le résidu renfermera,

Après deux traitements : $\frac{4}{9}$ du formène primitif;

» quatre » $\frac{1}{5}$ »

» six » $\frac{1}{11}$ » etc.

L'hydrogène diminuera plus lentement encore ; en effet, le résidu non dissous renfermera :

Après deux traitements : $\frac{3}{4}$ de l'hydrogène primitif,

» quatre » $\frac{1}{2}$ environ,

» six » $\frac{3}{8}$, etc.

On voit par ces chiffres quels changements l'action dissolvante de l'alcool, employé méthodiquement, produit dans la composition d'un mélange gazeux renfermant des carbures d'hydrogène.

7. *Dissolvant employé d'un seul coup.* — Les changements seraient bien moins marqués si l'on employait d'un seul coup le même volume d'alcool, au lieu de l'employer en plusieurs fois. Pour nous rendre compte de la différence, remarquons d'abord que le volume d'alcool employé dans le second traitement est, par convention, égal au volume du résidu gazeux final ; il sera donc moindre que le volume d'alcool employé dans le premier traitement, puisque le résidu gazeux final va toujours en diminuant. La somme des deux volumes d'alcool est donc moindre que le double du volume de l'alcool employé la première fois. Le volume employé dans le troisième traitement sera encore moindre que celui du second traitement, etc.

Or, si l'on avait traité tout d'abord le gaz par un volume d'alcool double de celui qui a servi au premier traitement, l'hydrure de butylène aurait été réduit seulement à $\frac{1}{31}$; au lieu de $\frac{1}{256}$, réduction produite par un volume d'alcool inférieur au double de celui qui a servi dans le premier traitement, d'après ce qui vient d'être dit. De même, avec l'hydrure de propylène : un volume d'alcool double du volume employé dans le premier traitement réduira ce gaz seu-

lement à $\frac{1}{13}$ de sa proportion primitive, au lieu de $\frac{1}{49}$, réduction produite par un volume d'alcool moindre, etc.

En général, la réduction produite par l'emploi méthodique de l'alcool, tel qu'il a été défini plus haut, suit une progression géométrique, exprimée par une fraction dont le dénominateur est $(1+c)^N$; tandis que les effets produits par le même volume total d'alcool, employé d'un seul coup, suivent une marche beaucoup plus lente, car elle est moins rapide que celle qui serait exprimée par une fraction dont le dénominateur $(1+Nc)$ varie suivant une progression arithmétique. L'emploi méthodique de l'alcool est donc préférable, au point de vue de l'élimination des gaz les plus solubles, dont il abaisse rapidement la quantité absolue au dessous de toute limite donnée.

8. *Comment varie le rapport entre les divers gaz dans le résidu.* — L'emploi méthodique de l'alcool, tel qu'il a été défini plus haut, est surtout avantageux, parce qu'il tend à modifier le rapport entre les gaz du résidu, en éliminant les gaz les plus solubles plus rapidement que les autres : résultat capital dans l'analyse.

C'est ce qui résulte de nos formules. En effet, soit le volume absolu d'un premier gaz dans le mélange initial représenté par A, et sa solubilité par c;

Après N traitements méthodiques, définis comme plus haut, le volume dudit gaz dans le résidu gazeux final sera

$$A\left(\frac{1}{c+1}\right)^N.$$

Soit B le volume absolu d'un second gaz, dont la solubilité est c'; le volume de ce gaz, dans le résidu final, sera

$$B\left(\frac{1}{c'+1}\right)^N.$$

Le rapport entre les volumes des deux gaz, dans le résidu

final, sera donc

$$\frac{B}{A}\rho^N,$$

en posant

$$\rho = \frac{c+1}{c'+1}.$$

Observons que si $c < c'$, $\rho < 1$; ce rapport, après un nombre convenable de traitements, pourra donc devenir plus petit que toute grandeur donnée; son décroissement sera d'autant plus rapide, que c et c' seront plus inégaux.

9. *Application aux carbures forméniques.* — Discutons ce décroissement pour les carbures que nous avons rencontrés dans nos expériences.

Soit le rapport entre l'hydrogène et l'hydrure de butylène : $c' = 15$ environ, $c = \frac{1}{14}$; donc

$$\rho = \frac{1}{15} \text{ environ.}$$

Le rapport initial des volumes de ces deux gaz étant $\frac{B}{A}$,

Après un traitement, il sera $\frac{B}{A}\frac{1}{15}$,

» deux » $\frac{B}{A}\frac{1}{225}$,

» trois » $\frac{B}{A}\frac{1}{3425}$, etc.

Soit $B = A$, pour préciser. Comparons le volume de l'oxygène employé pour brûler l'hydrogène, dans la combustion eudiométrique, avec le volume d'oxygène employé pour brûler l'hydrure de butylène; remarquons d'ailleurs que H^2 prend O^2, tandis que le même volume de C^8H^{10} prend O^{26}, c'est-à-dire un volume 13 fois aussi considérable. Après trois traitements, le rapport entre le volume de l'oxygène employé à brûler l'hydrogène et le volume employé à brûler l'hydrure de butylène sera devenu

$\frac{13}{3400} = \frac{1}{260}$, quantité généralement négligeable dans les expériences. L'hydrure de butylène pourra donc être regardé comme éliminé complétement après trois traitements méthodiques.

Cette progression serait encore plus rapide, si l'hydrogène était mêlé avec des carbures à formule plus élevée que l'hydrure de butylène.

Soit maintenant le rapport entre l'hydrogène et l'hydrure de propylène :

$$c' = 6, \quad c = \frac{1}{14}, \quad \rho = \frac{2}{13} \text{ ou } \frac{1}{6} \text{ environ.}$$

Le rapport initial des volumes étant $\frac{B}{A}$,

Après un traitement, il sera $\frac{B}{A}\ \frac{1}{6}$,

» deux » $\frac{B}{A}\ \frac{1}{36}$,

» trois » $\frac{B}{A}\ \frac{1}{216}$,

» quatre » $\frac{B}{A}\ \frac{1}{1300}$, etc.

Soit $B = A$. Après quatre traitements le volume de l'oxygène employé pour brûler l'hydrure de propylène sera seulement $\frac{1}{130}$ du volume employé pour brûler l'hydrogène.

Supposons l'hydrogène et l'hydrure d'éthylène :

$$c' = 1\frac{1}{2}, \quad c = \frac{1}{14}, \quad \rho = \frac{3}{7} \text{ ou } \frac{1}{2} \text{ environ.}$$

Après trois traitements, le rapport sera $\frac{B}{A}\ \frac{1}{8}$,

» six » » $\frac{B}{A}\ \frac{1}{64}$, etc.

Le décroissement du rapport entre le formène et l'hydrogène sera plus lent encore :

$$c' = \frac{1}{2}, \quad c = \frac{1}{14}, \quad \rho = \frac{3}{4}.$$

Soit encore un mélange de formène, C^2H^4, et d'hydrure de butylène, C^8H^{10} :

$$c' = 15, \quad c = \frac{1}{2}, \quad \rho = \frac{1}{11} \text{ environ.}$$

Après deux traitements, le rapport sera $\frac{B}{A}\ \frac{1}{120}$,

» trois » » $\frac{B}{A}\ \frac{1}{1300}$, etc.

Soit A = B. Après trois traitements, le rapport entre l'oxygène employé à brûler l'hydrure de butylène et l'oxygène employé à brûler le formène sera exprimé par $\frac{1}{400}$; c'est-à-dire que le volume du premier carbure sera devenu négligeable.

Soit le formène mêlé avec l'hydrure de propylène, C^6H^8:

$$c' = 6, \quad c = \frac{1}{2}, \quad \rho = \frac{1}{5} \text{ environ.}$$

Quatre traitements suffiront en général pour éliminer l'hydrure de propylène.

Soient enfin le formène et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6 :

$$c' = 1\frac{1}{2}, \quad c = \frac{1}{2}, \quad \rho = \frac{3}{5};$$

la séparation est plus lente.

Les nombres qui précèdent donnent une idée de l'épuisement progressif opéré par l'alcool dans un mélange gazeux. Ils s'appliquent à un mélange quelconque, si compliqué qu'il soit, attendu que, dans nos raisonnnements, nous avons envisagé chaque gaz séparément et indépendamment de tous les autres.

En général, le gaz le moins soluble s'accumule de plus en plus dans le résidu gazeux; par un nombre convenable de traitements, on l'obtient aussi pur qu'on le veut. L'existence de l'hydrogène libre, en particulier, dans les mélanges gazeux, peut ainsi être toujours démontré avec pleine certitude.

10. *Comparaison des analyses eudiométriques.* — Il n'est même pas besoin de pousser jusqu'au bout les traitements. Il suffit, en effet, de comparer l'analyse eudiométrique du gaz primitif avec celle du premier résidu gazeux, en tenant un compte exact du volume dissous. A cette fin, on sépare l'un de l'autre l'alcool et le gaz non dissous, à l'aide d'une pipette Doyère. On mesure ensuite ce dernier, après l'avoir purgé de vapeur d'alcool au moyen de l'acide sulfurique concentré. Puis on le soumet à une nouvelle analyse eudiométrique, dont la comparaison avec la première donne par différence l'analyse eudiométrique du gaz dissous : j'ai exposé cette méthode il y a treize ans ([1]).

Dans le cas où l'on opère sur l'hydrogène mélangé avec un carbure unique et très-soluble dans l'alcool, tel que l'hydrure de butylène ou l'hydrure de propylène, la nature du carbure dissous résulte immédiatement de la comparaison entre les deux analyses eudiométriques. Cependant, dans la pratique, il est bon de la contrôler en étudiant le gaz dissous lui-même, comme il sera dit tout à l'heure.

11. *Examen de la partie dissoute; procédé par ébullition et épuisement.* — En effet, nous allons maintenant procéder à l'examen de la portion dissoute par l'alcool, et voir quels sont les gaz qui tendent à s'y accumuler, et suivant quels rapports.

D'après les formules de la page 421, le volume dissous, pour un gaz déterminé dont le coefficient de solubilité est c,

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 62 et 76.

sera les

$$\frac{mc}{mc + n}$$

du volume de ce gaz dans le mélange initial, m et n étant les volumes relatifs de l'alcool et du résidu gazeux après l'absorption.

Supposons maintenant que l'on fasse passer l'alcool saturé de gaz dans une fiole renversée sur le mercure, sans le mettre en contact avec l'air. Adaptons à la fiole, toujours sous le mercure, un bouchon fin, muni d'un tube à dégagement; enlevons alors la fiole, retournons-la, sans y laisser pénétrer d'air, et portons à l'ébullition le liquide qu'elle renferme, de façon à dégager les gaz dissous.

Ces gaz pourront être traités de nouveau par l'alcool absolu, dans une proportion telle, que le rapport entre le volume de l'alcool et celui du résidu gazeux qu'il ne dissoudra pas soit précisément égal à $\frac{m}{n}$. Le volume dissous dans ces conditions sera les $\frac{mc}{mc + n}$ du volume gazeux sur lequel on opère, c'est-à-dire les

$$\left(\frac{mc}{mc + n}\right)^2 = \left(\frac{1}{1 + \frac{n}{mc}}\right)^2$$

du volume du mélange initial; en supposant toutes les saturations et tous les dégagements gazeux parfaits.

Dégageons encore les gaz dissous dans ce second traitement et poursuivons de la même manière. Après M traitements pareils, le gaz dissous représentera une fraction

$$\left(\frac{1}{1 + \frac{n}{mc}}\right)^M$$

du volume qu'il occupait dans le mélange primitif. Cette frac-

tion sera d'autant plus voisine de l'unité que le rapport $\frac{n}{mc}$ sera plus petit, c'est-à-dire que le coefficient c sera plus grand et que le volume de l'alcool m sera plus considérable par rapport au volume n du résidu gazeux.

12. *Comment varie le rapport entre les divers gaz dans la partie dissoute.* — Soit maintenant un second gaz de solubilité c', contenu dans le mélange primitif : que deviendra-t-il durant la même série de traitements? Après M traitements définis comme ci-dessus, ce gaz sera réduit à une fraction de son volume primitif représentée par

$$\left(\frac{1}{1+\frac{n}{mc'}}\right)^{M}.$$

Posons

$$\rho_1 = \left(\frac{1}{1+\frac{n}{mc}}\right) : \left(\frac{1}{1+\frac{n}{mc'}}\right) = \left(\frac{1+\frac{n}{mc'}}{1+\frac{n}{mc}}\right).$$

Soient encore A et B les proportions des deux gaz contenues dans le mélange initial : leur rapport sera, au début,

$$\frac{A}{B},$$

et après M traitements

$$\frac{A}{B}\rho_1^{M} = \frac{A}{B}\left(\frac{1+\frac{n}{mc'}}{1+\frac{n}{mc}}\right)^{M}.$$

Soit $c' > c$: le rapport ρ_1 étant plus petit que l'unité, ρ_1^{M} pourra devenir inférieur à toute grandeur donnée.

En suivant cette marche, on obtiendra donc le plus soluble des gaz dans un aussi grand état de pureté que l'on voudra. Si c et c' diffèrent notablement, le nombre des traitements nécessaires pour atteindre un tel résultat n'est pas très-considérable.

13. *Application aux carbures forméniques.* — Soient, par exemple, l'hydrogène et l'hydrure de butylène, et soit $n = m$ pour simplifier, c'est-à-dire

$$\rho_1 = \frac{1 + \frac{1}{c'}}{1 + \frac{1}{c}}.$$

Ici

$$c' = 15, \quad c = \frac{1}{14}, \quad \rho_1 = \frac{1}{15} \text{ environ.}$$

Soit $\frac{A}{B}$, la proportion entre l'hydrogène et l'hydrure de butylène dans le mélange initial. Après deux traitements, elle sera

$$\frac{A}{B}\,\frac{1}{225};$$

l'hydrogène sera donc devenu négligeable.

Soient encore l'hydrogène et l'hydrure de propylène :

$$c' = 6, \quad c = \frac{1}{14}, \quad \rho_1 = \frac{1}{13}.$$

Après deux traitements, la proportion relative de l'hydrogène sera

$$\frac{A}{B}\,\frac{1}{169}, \quad \text{etc.}$$

Soient l'hydrogène et l'hydrure d'éthylène :

$$c' = 1\,\frac{1}{2}, \quad c = \frac{1}{14}, \quad \rho_1 = \frac{1}{9}.$$

Après deux traitements, la proportion relative de l'hydrogène sera

$$\frac{A}{B}\,\frac{1}{81} \text{ environ,} \quad \text{etc.}$$

Avec le formène et l'hydrogène, $\rho_1 = \frac{1}{5}$, la progression est plus lente, quoique encore assez rapide ; car trois traite-

ments amènent le rapport à la valeur

$$\frac{A}{B}\ \frac{1}{125}.$$

Avec le formène et l'hydrure d'éthylène, $\rho_1 = \frac{5}{9}$; j'ai eu occasion de séparer ainsi ces deux gaz.

Avec C^2H^4 et C^6H^8, $\rho_1 = \frac{2}{5}$ environ.

Avec C^4H^6 et C^6H^8, $\rho_1 = \frac{7}{10}$, etc.

La séparation des carbures mélangés entre eux sera donc bien plus lente que s'ils sont mélangés avec l'hydrogène.

Ces conclusions s'appliquent au gaz le plus soluble contenu dans un mélange, si compliqué qu'il soit. Étant donné un mélange quelconque, on peut donc obtenir, à tel degré de pureté que l'on voudra, d'une part le gaz le plus soluble, et d'autre part le gaz le moins soluble (*voir* p. 429).

Dans le cas où il s'agit d'un mélange renfermant de l'hydrogène avec un seul carbure, le problème pratique se résout ainsi sans difficulté. La comparaison des équations eudiométriques fournies par le mélange primitif, par le résidu gazeux final et par le gaz le plus soluble (isolé à l'aide de deux ou trois traitements successifs), fournit des vérifications si nombreuses qu'aucun doute ne peut subsister sur la nature véritable des deux gaz.

S'il y a plusieurs carbures, il faut discuter les équations eudiométriques fournies par l'analyse des mélanges gazeux que l'on obtient dans la suite des traitements méthodiques. Sans m'appesantir davantage sur la théorie, je fournirai plus loin des exemples de ce genre d'analyses. Mais auparavant, il est nécessaire de signaler une légère variante opératoire, qui simplifie beaucoup les expériences.

14. *Procédé fondé sur le mélange de l'eau avec les dissolutions alcooliques.* — Au lieu de dégager par ébullition les gaz dissous au sein de l'alcool, ce qui entraîne des transvasements et des pertes, j'ai trouvé plus avantageux, dans les cas où l'on opère sur de petits volumes, de séparer l'alcool par la pipette Doyère, puis d'y ajouter, sur le mercure même, son volume d'eau pure et purgée d'air : la plus grande partie des carbures d'hydrogène se dégage aussitôt sous forme gazeuse.

J'ai été conduit à adopter cette manière d'opérer, tant par les raisons pratiques que je viens de signaler, que par la comparaison des coefficients de solubilité des divers gaz hydrocarburés dans l'eau et dans l'alcool. En effet,

		Rapport.
1 vol. d'alcool dissout vers 15 degrés : hydrogène.	0,067	3,5
1 vol. d'eau	0,019	
1 vol. d'alcool dissout vers 15 degrés : formène.	0,48	12,0
1 vol. d'eau	0,04	
1 vol. d'alcool dissout : hydrure d'éthylène, environ	1,50	30,0
1 vol. d'eau	0,05	
1 vol. d'alcool dissout : hydrure de butylène, environ	15,00	750,0
1 vol. d'eau	0,02	

Ainsi, la solubilité des carbures dans l'eau s'écarte beaucoup moins de celle de l'hydrogène dans le même liquide, que la solubilité des mêmes carbures dans l'alcool ne s'écarte de celle de l'hydrogène dans ledit alcool. Pour comprendre l'importance de ce fait, il faut aller plus loin. Or l'expérience m'a montré que l'action dissolvante exercée sur les divers gaz par un mélange d'alcool et d'eau, fait à volumes égaux ou avec un excès d'eau, se rapproche beaucoup plus de l'action dissolvante exercée par l'eau pure que de l'action

exercée par l'alcool. C'est pourquoi les carbures et l'hydrogène doivent se dégager, et se dégagent en effet, par une addition d'eau à l'alcool, en formant un mélange dont la composition centésimale est très-voisine de celle que présenterait le résidu gazeux obtenu en mettant simplement l'eau pure en présence des gaz dégagés de l'alcool par une ébullition préalable. Mais les solubilités de l'hydrogène et des divers carbures dans l'eau ne diffèrent pas beaucoup entre elles, comme on peut le voir ci-dessus : il suit de là que l'action dissolvante de l'eau pure change peu la composition relative du mélange de ces gaz sur lequel elle s'exerce. Le résidu dégagé par une addition d'eau offrira donc à peu près la même composition centésimale que le gaz qui serait dégagé de l'alcool par ébullition.

Le gaz étant ainsi dégagé, on en fait l'analyse eudiométrique sur une portion; puis on vérifie sur une autre portion la solubilité dans l'alcool absolu. S'il est nécessaire, on dégage de nouveau le gaz contenu dans cette seconde dissolution, pour le soumettre à une dernière analyse eudiométrique.

15. *Exemple tiré d'un mélange d'hydrogène et d'hydrure de propylène.* — Voici le tableau d'une analyse opérée sur un mélange d'hydrogène et d'hydrure de propylène, lequel avait été obtenu par la réaction de 20 parties d'acide iodhydrique et de 1 partie de térébenthène vers 250 degrés. Dans une première analyse eudiométrique :

I. *Gaz primitif.*

100 volumes de ce gaz ont fourni;

129 volumes d'acide carbonique;

343 volumes représentaient la diminution totale, après la combustion et l'absorption de l'acide carbonique.

Soient x la proportion de l'hydrogène, y celle de l'hy-

drure de propylène; on a

$$x + y = 100, \quad 3y = 129, \quad 6y + \frac{3}{2}x = 343.$$

$$\begin{aligned} y &= 43 = \text{hydrure de propylène}, \\ x &= \underline{57} = \text{hydrogène}. \\ &\quad 100 \end{aligned}$$

Mais le carbure gazeux était-il bien réellement de l'hydrure de propylène? Pour décider la question, ce même mélange gazeux a été agité avec un volume d'alcool égal à la moitié du résidu gazeux final; et j'ai analysé séparément le gaz non dissous et le gaz dissous puis redégagé par ébullition, après les avoir privés tous deux de vapeur d'alcool au moyen de l'acide sulfurique concentré.

II. *Gaz dissous.*

		Rapports correspondants à C^6H^8 (1).
Gaz employé	14,5	1
CO^2 produit par la combustion	43	3
Diminution totale du volume	88	6

III. *Gaz non dissous.*

Gaz employé	25
CO^2	12
Diminution totale	52
Azote (2)	2

ce qui correspond à la composition suivante :

C^6H^8	4
Hydrogène	19
Azote	2
	25

(1) La théorie des dissolutions indiquerait un mélange dans le rapport de 16 vol. C^6H^8 et 1 vol. H^2.

(2) Cet azote a été introduit pendant les manipulations.

L'hydrure de propylène soumis à l'analyse II possédait la solubilité normale de ce carbure; car il s'est dissous à peu près entièrement dans le sixième de son volume d'alcool.

La marche précédente offre cet avantage, que le gaz dont on admet l'existence est isolé en nature et dans l'état de pureté, ce qui donne une certitude complète aux conclusions. Le carbure d'hydrogène contenu dans la partie non dissoute a été calculé comme hydrure de propylène : c'est là une conséquence forcée de la composition du gaz dissous.

16. *Vérifications par les lois de solubilité.* — Elle est confirmée par un calcul fondé sur les lois de solubilité. Supposons, en effet, que le gaz combustible (partie non dissoute), au lieu d'être formé de :

C^6H^8	4
H^2	19
	23

eût été formé par un mélange gazeux équivalent, tel que

C^4H^6	6	ou bien	C^2H^4	12
H^2	17		H^2	11
	23			23

Ces divers mélanges auraient fourni les mêmes nombres dans l'analyse par combustion III. Mais ils répondent à des mélanges gazeux primitifs très-différents.

Remontons en effet par le calcul jusqu'au mélange gazeux primitif. Ce mélange était formé par l'addition du mélange précédent avec les gaz qui ont été dissous à l'aide d'un volume d'alcool égal à la moitié dudit mélange, en présence duquel cet alcool se trouvait saturé. L'alcool devait donc renfermer, d'après les lois de solubilité :

Dans l'hypothèse de C^6H^8 :		Dans l'hypothèse de C^4H^6 :	
Carbure	12	Carbure	4,5
H^2	0,7	H^2	0,6

Dans l'hypothèse de C^2H^4 :	
Carbure	3
H^2	0,4

ce qui donnerait, pour la composition du gaz primitif, calculé d'après les lois de solubilité :

Première hypothèse.

C^6H^8...	16	c'est-à-dire	44
H^2....	20	»	56
	36	»	100

Deuxième hypothèse.

C^4H^6...	10,5	c'est-à-dire	38
H^2.....	17,5	»	62
	28,0	»	100

Troisième hypothèse.

C^2H^4....	15	c'est-à-dire	57
H^2......	11,5	«	43
	26,5		100

Or la composition du gaz primitif a été déterminée expérimentalement par l'analyse eudiométrique I. En calculant cette analyse dans les trois hypothèses, on trouve

Première hypothèse.

C^6H^8.....	43
H^2.......	57
	100

Deuxième hypothèse.

C^4H^6.....	64,5
H^2.......	35,5
	100,0

Troisième hypothèse.

C^2H^4.

Impossible.

On voit que l'hydrure de propylène est seul conciliable avec les deux analyses eudiométriqnes et les lois de solubilité. On voit aussi comment la simple comparaison de l'analyse III avec l'analyse I et la connaissance du volume relatif de l'alcool suffisent à la rigueur pour établir que le carbure contenu dans le mélange est bien réellement l'hydrure de propylène, même sans recourir à la mesure effective du volume dissous.

C'est à l'aide de vérifications de ce genre que l'on peut reconnaître si l'on a affaire à un carbure unique, ou à deux, voire même à trois carbures mélangés. Toutefois, à mesure que le nombre des carbures augmente, il faut faire intervenir un plus grand nombre d'analyses eudiométriques, exécutées sur les produits successifs que l'on obtient par l'action réitérée des dissolvants. De là résulte

quelque incertitude, à moins que les carbures multiples ne soient contenus chacun en proportion considérable et comparable dans les mélanges examinés. J'ai rencontré des cas de ce genre dans la réaction de l'acide iodhydrique sur l'aldéhyde et sur l'acétone.

17. *Mélange d'hydrogène et de deux carbures.* — Indiquons par un exemple la marche qu'il convient de suivre alors. Soit un mélange d'hydrure de propylène, d'hydrure d'éthylène et d'hydrogène, tel que le suivant :

(I)	Hydrure de propylène.............	50
	Hydrure d'éthylène...............	25
	Hydrogène........................	25
		100

Les nombres fournis par l'analyse eudiométrique d'un tel mélange laissent quelque incertitude; car ces nombres pourraient être aussi représentés par :

(II)	Hydrure de propylène.............	50
	Formène..........................	50
		100

ou bien encore

(III)	Hydrure d'éthylène...............	100

La composition qualitative de ce mélange est donc indéterminée, tant qu'on se borne à une simple combustion.

Traitons-le par un volume d'alcool égal à celui du résidu gazeux final. Les parties dissoute et non dissoute offriront la composition suivante :

		Partie dissoute.	Partie non dissoute.
(I)	C^6H^8..........	43,0	7,0
	C^4H^6..........	15,0	10,0
	H^2............	1,5	23,5
		59,5	40,5

Si l'on avait eu affaire à un mélange d'hydrure de pro-

pylène et de formène, on aurait trouvé :

		Partie dissoute.	Partie non dissoute.
(II)	C^6H^8..........	43	7
	C^2H^4..........	17	33
		60	40

Enfin si l'on avait affaire à de l'hydrure d'éthylène, on aurait trouvé :

		Partie dissoute.	Partie non dissoute.
(III)	C^4H^6..........	60	40

Ces chiffres montrent à première vue que *la détermination des coefficients de solubilité n'apprend rien de certain dans un cas de ce genre et ne résout pas le problème expérimental,* les volumes dissous étant sensiblement les mêmes dans les trois hypothèses. Mais il en est autrement de l'analyse eudiométrique, employée suivant ma méthode.

En effet, dans l'hypothèse (I),

59,5 volumes de gaz dissous fourniront
159,0 » d'acide carbonique ([1])

tandis que

40,9 volumes du gaz résidu fourniront
41,0 » d'acide carbonique.

Dans l'hypothèse (II),

60 volumes du gaz dissous fourniront
146 » d'acide carbonique

tandis que

40 volumes du gaz résidu fourniront
54 » d'acide carbonique.

([1]) Il est inutile de faire intervenir la troisième donnée eudiométrique, qui représente une équation de condition.

Enfin dans l'hypothèse (III),

60 volumes du gaz dissous fourniront
120 » d'acide carbonique

tandis que

40 volumes du gaz dissous fourniront
80 » d'acide carbonique.

La comparaison entre les résultats du calcul et ceux des analyses eudiométriques est de nature à ne laisser aucune incertitude, spécialement l'analyse du gaz résidu.

18. *Formules générales.* — Voici des formules générales pour résoudre tous les cas analogues.

Soient

x la proportion de H^2 dans un mélange gazeux et
c son coefficient de solubilité dans l'alcool;
y la proportion de C^2H^4 et c' son coefficient
z » C^4H^6 et c'' »
u » C^6H^8 et c''' »
v » C^8H^{10} (1) et c^{IV} »

Le volume du mélange sera

$$x + y + z + u + v = A. \quad (1)$$

Brûlé dans l'eudiomètre il fournira un volume d'acide carbonique (2)

$$y + 2z + 3u + 4v = B. \quad (2)$$

Ce gaz, étant traité par un certain volume d'alcool absolu, éprouvera une absorption déterminée; les volumes respectifs de l'alcool et du mélange gazeux seront alors représentés par les nombres m et n, quantités mesurables

(1) S'il y avait des vapeurs de $C^{10}H^{12}$, $C^{12}H^{14}$,..., on ajouterait des inconnues correspondantes.

(2) La diminution totale du volume après l'absorption de CO^2 ne doit pas entrer en compte, car elle fournit seulement une équation de condition.

facilement par expérience [1]. A ce moment, le résidu gazeux offrira la composition suivante :

$$(3)\qquad \frac{1}{\frac{m}{n}c+1}x+\frac{1}{\frac{m}{n}c'+1}y+\frac{1}{\frac{m}{n}c''+1}z+\ldots=n;$$

et la partie dissoute :

$$\frac{\frac{m}{n}c}{\frac{m}{n}c+1}x+\frac{\frac{m}{n}c'}{\frac{m}{n}c'+1}y+\frac{\frac{m}{n}c''}{\frac{m}{n}c''+1}z+\ldots=A-n;$$

mais cette dernière équation est identiquement la différence entre (1) et (3).

Le résidu gazeux fournira, par sa combustion, un volume d'acide carbonique C :

$$(4)\qquad \frac{1}{\frac{m}{n}c'+1}y+\frac{1}{\frac{m}{n}c''+1}2z+\ldots=C;$$

la partie dissoute fournira de même, par combustion, un certain volume d'acide carbonique :

$$\frac{\frac{m}{n}c'}{\frac{m}{n}c'+1}y+\frac{\frac{m}{n}e''}{\frac{m}{n}c''+1}2z+\ldots=B-C;$$

mais cette dernière équation représente seulement une vérification expérimentale, car elle résulte identiquement des équations (2) et (4).

En définitive, nous avons quatre équations distinctes. Si donc le nombre des gaz ne dépasse pas quatre (trois carbures et l'hydrogène, par exemple), le problème est résoluble. Si le nombre des gaz dépasse quatre, il faudra traiter

---

(1) Il faudra tenir compte de la tension de vapeur de l'alcool, laquelle change un peu la pression sous laquelle s'opèrent les dissolutions.

une seconde fois le résidu gazeux par l'alcool et brûler le résidu. On tire de là deux nouvelles équations et ainsi de suite.

Le problème est donc toujours soluble algébriquement. Mais comme les erreurs inévitables des expériences tendent à s'accumuler, il ne faudra pas regarder comme valables les résultats du calcul, toutes les fois qu'ils conduiront à de très-petites valeurs pour quelque inconnue. Spécialement en ce qui touche les carbures condensés, l'analyse de la partie soluble, simple vérification au point de vue de l'algèbre, est au contraire capitale au point de vue des conclusions expérimentales. En somme, cette manière de procéder est d'autant plus exacte que le nombre de carbures mélangés est moindre.

§ III. — Conditions thermochimiques.

L'aptitude universelle de l'acide iodhydrique à réduire et hydrogéner les principes organiques semble, de prime abord, singulière et difficile à expliquer, tant qu'on a recours à des considérations purement chimiques. Aucun arrangement de formules ne saurait la faire comprendre; car l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique ne montrent rien de pareil. Au contraire, la thermochimie rend compte de cette opposition entre les propriétés des divers hydracides; elle explique en même temps les phénomènes multiples et spéciaux qui se manifestent dans les réductions opérées par l'acide iodhydrique. Tous ces phénomènes résultent, comme je vais le montrer, des trois propriétés suivantes :

1° La réaction de l'hydrogène libre sur les substances organiques dégage de la chaleur.

2° L'hydrogène est fourni par l'acide iodhydrique, tantôt avec dégagement de chaleur, tantôt avec absorption de chaleur, suivant les circonstances. Cette absorption est très-faible quand on opère sur l'acide gazeux; elle aug-

mente à mesure que l'acide est plus concentré ; elle demeure toujours beaucoup moindre que celle qui répondrait à la décomposition des autres hydracides, toutes choses égales d'ailleurs.

3° L'acide iodhydrique commence à se décomposer spontanément vers 200 degrés, et surtout vers 275 degrés, en donnant lieu à des phénomènes d'équilibre entre les éléments mis en liberté et l'hydracide non décomposé.

Démontrons d'abord ces trois propriétés, puis nous en ferons l'application à nos expériences.

A. *Réaction de l'hydrogène libre.*

La réaction de l'hydrogène libre sur les principes organiques dégage de la chaleur. Dans la pratique, cette réaction directe ne s'exerce guère que sur certains carbures d'hydrogène, tels que l'éthylène [1]. Mais, en théorie, elle doit être envisagée pour tous les corps susceptibles d'être transformés par les agents de réduction. Voici des exemples relatifs aux principales réactions que j'ai étudiées [2] :

1° *Carbures unis à l'hydrogène.*

Éthylène changé en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

Chaleur dégagée (tous les corps étant à la température ordinaire) :

$$403\,000 - 367\,000 = 36\,000 \text{ calories environ.}$$

La transformation de l'acétylène en éthylène,

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 431.

(2) Les calculs qui suivent ont été faits d'après les méthodes que j'ai exposées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 329 (1865).

doit aussi répondre à un chiffre voisin de 36000, et la transformation de l'acétylène en hydrure d'éthylène,

$$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6,$$

doit répondre à 72000 environ, si l'on admet que les quantités de chaleur dégagées par l'union d'un principe organique, avec divers poids d'un même élément, sont proportionnelles à ces poids. J'ai montré qu'une telle loi existe en effet pour l'oxygène ([1]).

Benzine changée en hydrure d'hexylène :

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14},$$
$$1053000 - 997000 = 56000 \text{ environ.}$$

Térébenthène changé en hydrure de terpilène :

$$C^{20}H^{16} + 2H^2 = C^{20}H^{20},$$
$$1628000 - 1582000 = 46000,$$

en admettant pour l'hydrure de terpilène la même chaleur de combustion que pour le diamylène.

2° Dédoublement des carbures.

Diamylène changé en hydrure d'amylène :

$$(C^{10}H^{10})^2 + 2H^2 = 2C^{10}H^{12},$$
$$1720000 - 1680000 = 40000.$$

Térébenthène changé en hydrure d'amylène :

$$C^{20}H^{16} + 3H^2 = 2C^{10}H^{12},$$
$$1697000 - 1680000 = 17000.$$

3° Alcools changés en carbures.

Alcool méthylique changé en formène :

$$C^2H^4O^2 + H^2 = C^2H^4 + H^2O^2,$$
$$239000 - 210000 = 29000.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 334.

Alcool ordinaire en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^6O^5 + H^2 = C^4H^6 + H^2O^2,$$

$$390\,000 - 367\,000 = 23\,000.$$

Le changement du phénol en benzine,

$$C^{12}H^6O^2 + H^2 = C^{12}H^6 + H^2O^2,$$

doit répondre à un chiffre voisin des précédents.

4° *Aldéhydes changés en alcools.*

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2,$$

$$336\,000 - 321\,000 = 15\,000 \text{ environ}.$$

5° *Aldéhydes changés en carbures.*

$$C^4H^4O^2 + 2H^2 = C^4H^6 + H^2O^2,$$

environ 38000 calories.

Le changement de l'acétone en hydrure de propylène,

$$C^6H^6O^2 + 2H^2 = C^6H^8 + H^2O^2,$$

doit fournir un chiffre qui ne diffère pas beaucoup du précédent.

6° *Acides monobasiques changés en carbures saturés.*

Acide acétique :

$$C^4H^4O^4 + 3H^2 = C^4H^6 + 2H^2O^2,$$

$$417\,000 - 367\,000 = 50\,000.$$

Acide butyrique :

$$C^8H^8O^4 + 3H^2 = C^8H^{10} + 2H^2O^2,$$

$$714\,000 - 681\,000 = 33\,000.$$

7° *Acides bibasiques changés en acides monobasiques.*

Acide oxalique en acide acétique (réaction théorique) :

$$C^4H^2O^8 + 3H^2 = C^4H^4O^4 + 2H^2O^2,$$

$$261\,000 - 210\,000 = 51\,000.$$

Le changement de l'acide succinique en acide butyrique, observé par expérience (avec l'acide iodhydrique),

$$C^8H^6O^8 + 3H^2 = C^8H^8O^4 + 2H^2O^2,$$

ne doit pas différer beaucoup de 33 000, d'après la loi de proportionnalité.

8° *Acides bibasiques changés en carbures.*

Acide oxalique en hydrure d'éthylène (réaction théorique) :

$$C^4H^2O^8 + 6H^2 = C^4H^6 + 4H^2O^2,$$
$$468\,000 - 367\,000 = 101\,000.$$

Le changement de l'acide succinique en hydrure de butylène,

$$C^8H^6O^8 + 6H^2 = C^8H^{10} + 4H^2O^2,$$

observé dans mes expériences, ne doit pas différer beaucoup de 66 000, si l'on admet que les changements successifs de l'acide bibasique en acide monobasique, et de ce dernier en carbure, dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur, conformément à la loi de proportionnalité.

9° *Éthers changés en carbures saturés.*

Éther acétique en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + 4H^2 = 2C^4H^6,$$
$$830\,000 - 734\,000 = 96\,000.$$

10° *Transformation des alcalis en carbures et ammoniaque.*

Méthylamine en formène :

$$C^2H^5Az + H^2 = C^2H^4 + AzH^3,$$

Cette réaction ne peut être calculée, faute de données numériques; mais il est vraisemblable qu'elle répond à un dégagement de chaleur supérieur à 20 000 calories (*voir* la page suivante).

11° *Amides changés en carbures.*

Je ne possède de données précises que pour les deux réactions suivantes :

Nitrile formique (dérivé d'un acide monobasique), c'est-à-dire acide cyanhydrique, changé en formène :

$$C^2HAz + 3H^2 = C^2H^4 + AzH^3,$$
$$355\,000 + x - 291\,000 = 64\,000 + x,$$

x étant positif;

Nitrile oxalique (dérivé d'un acide bibasique), c'est-à-dire cyanogène, changé en hydrure d'éthylène :

$$C^4Az^2 + 6H^2 = C^4H^6 + 2AzH^3,$$
$$684\,000 - 529\,000 = 155\,000.$$

La transformation des amides en carbures dégage donc de la chaleur, de même que toutes les autres réactions hydrogénantes envisagées dans le cours de ce travail.

On sait encore que les réactions hydrogénantes changent d'abord l'acide cyanhydrique en méthylamine :

$$C^2HAz + 2H^2 = C^2H^5Az;$$

d'après la loi de proportionnalité, ce changement devrait dégager $43\,000 - \frac{2}{3}x$; par conséquent la réaction

$$C^2H^5Az + H^2 = C^2H^4 + AzH^3$$

devrait dégager

$$21\,000 + \frac{x}{3}.$$

12° *Substitutions.*

La substitution de l'hydrogène au chlore, au brome, à l'iode, avec formation d'hydracides, donne lieu à un dégagement de chaleur, comme il résulte des exemples suivants, les seuls pour lesquels les calculs soient possibles (*Comptes*

rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIX, p. 628; Berthelot et Louguinine).

Chlorure acétique :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2 = C^4H^4O^2 + HCl,$$

$$284\,500 - 267\,000 = 17\,500.$$

Bromure acétique :

$$C^4H^3BrO^2 + H^2 = C^4H^4O^2 + HBr,$$

$$281\,000 - 267\,000 = 14\,000.$$

Iodure acétique :

$$C^4H^3IO^2 + H^2 = C^4H^4O^2 + HI.$$

Mêmes chiffres.

Rappelons encore ici quelques résultats généraux, relatifs aux substitutions ([1]), et qui trouvent de nombreuses applications dans les présentes recherches :

1° La substitution du chlore et du brome à l'hydrogène, avec formation d'hydracide, dégage de la chaleur; tandis que la substitution de l'iode à l'hydrogène, avec ou sans formation d'hydracide, *absorbe* de la chaleur; aussi, cette dernière substitution n'a-t-elle pas eu lieu directement et sans le concours de quelque énergie étrangère.

2° Au contraire, l'acide iodhydrique, réagissant sur les composés iodés, les décompose avec substitution de l'hydrogène à l'iode et mise à nu de ce dernier élément; cette *substitution inverse a lieu avec dégagement de chaleur*.

3° L'acide iodhydrique attaque en général les composés chlorés et bromés, soit minéraux, soit organiques, et il en déplace le chlore et le brome sous forme d'hydracides, en

([1]) Berthelot et Louguinine, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 636 et 637; 1869.

s'y substituant : ces phénomènes ont lieu avec dégagement de chaleur.

4° Il suit de cette réaction, combinée avec la précédente, que l'acide iodhydrique opère la substitution du chlore ou du brome par l'hydrogène, dans les composés chlorés ou bromés, avec dégagement de chaleur.

Par exemple, l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, est d'abord changé en éther iodhydrique,

$$C^4H^5Cl + HI = C^4H^5I,$$

puis ce dernier est changé en hydrure d'éthylène,

$$C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2,$$

toujours avec dégagement de chaleur.

B. *Quantités de chaleur mises en jeu dans la décomposition de l'acide iodhydrique.*

L'hydrogène, qui produit les réductions précédentes, n'est pas libre; mais il dérive de l'acide iodhydrique. Si l'on veut évaluer les quantités de chaleur dégagées dans les réactions réelles, il faut ajouter aux quantités calculées pour l'hydrogène libre les quantités de chaleur correspondant à la décomposition de cet hydracide, dans les diverses conditions des expériences.

Tantôt j'ai opéré sur le gaz iodhydrique, dans des conditions et à une température telles, que l'iode se séparait sous forme gazeuse (réduction de l'acide cyanhydrique, du sulfure de carbone, etc.). On peut aussi opérer sur le gaz iodhydrique, l'iode se séparant sous forme solide ou solide, lorsque les réactions ont lieu à une température plus basse.

Tantôt j'ai opéré sur les solutions aqueuses d'hydracide à diverses températures, comprises depuis zéro jusqu'à 300 degrés, les solutions étant saturées; ou bien les solutions étant plus ou moins étendues. L'iode qui se sépare dans une même solution peut prendre la forme solide; ou

bien il peut s'unir avec l'excès d'hydracide, en produisant de l'acide iodhydrique ioduré. Enfin j'ai opéré parfois sur l'acide iodhydrique déjà engagé en combinaison. Examinons ces diverses circonstances.

1° *Hydracide gazeux.*

La décomposition du gaz iodhydrique en hydrogène et en iode gazeux, telle qu'elle a lieu au-dessus de 200 degrés par exemple, *absorbe* 800 calories : ce qui montre que l'acide iodhydrique est formé avec dégagement de chaleur par la réaction directe de l'hydrogène sur l'iode, contrairement à une opinion accréditée chez divers auteurs.

Voici le calcul de cette quantité :

H + I, dans leur état actuel, forment HI en solution étendue avec dégagement de 14500 calories. (Favre, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 1236; 1868.)

D'autre part, la dissolution de HI gazeux dans une grande quantité d'eau dégage :

D'après Favre	18900	calories.
D'après Berthelot et Louguinine	19600	»
Moyenne	19250	»

D'où il suit que la formation de HI gazeux, par H et I solide, à la température ordinaire, absorbe — 4750 calories.

Mais ce n'est pas sous cette forme que la réaction a lieu : c'est entre l'iode gazeux et l'hydrogène, à une température plus élevée. Il convient donc de rapporter la réaction à ces conditions. Supposons-la opérée, par exemple à 200 degrés : la variation de la chaleur de combinaison est exprimée par la formule U — V (*voir* ces *Annales*, 4e série, t. VI, p. 304); U étant la quantité de chaleur nécessaire pour porter les éléments de zéro à 200 degrés, V, la même quantité pour le composé.

Calcul de U.

H a pour chaleur spécifique 3,4.		
Donc, de zéro à 200 degrés, H absorbe	680	calories.
I solide a pour chaleur spécifique (Regnault) 0,0541 : soit, pour 1 équivalent: 6,9. De zéro à 113 degrés (point de fusion), il absorbe donc........	780	»
La chaleur de fusion de l'iode (Favre) est 11,7; 11,7 × 127 donne......	1490	»
La chaleur spécifique de l'iode liquide (Favre et Silbermann) est 0,1082 : soit pour 1 équivalent 13,7. De 113 à 180 degrés (point d'ébullition), l'iode absorbe donc..............	910	»
La chaleur de vaporisation (Favre et Silbermann) est 239 : soit, pour 1 équivalent..................	3030	»
La chaleur spécifique du gaz iodé peut être regardée comme égale, sous le même volume, à celle du brome gazeux, laquelle a été donnée par M. Regnault : soit, pour 127 parties, 4,4. De 180 à 200 degrés, l'iode absorbera donc......................	90	»
En définitive, U =	6980	

Calcul de V.

Pour HI gazeux nous admettrons la même chaleur spécifique que pour HCl (chaleur déterminée par M. Regnault) : soit, pour 1 équivalent = 128, le chiffre 6,75. Entre zéro et 200 degrés, l'absorption de chaleur est donc

$$V = 1350 \text{ calories.}$$

En définitive,

$$U - V = 5630 \text{ calories.}$$

Ajoutons ce nombre à — 4750 calories, nous trouvons + 800 calories environ pour la chaleur dégagée dans la formation du gaz iodhydrique, vers 200 degrés, au moyen des éléments gazeux.

2. Au contraire, la décomposition du gaz chlorhydrique en ses éléments gazeux absorbe 23800 calories pour 1 équivalent, HCl = $36^{gr},5$ [1] : soit, vers 200 degrés, — 24000 calories.

3. La décomposition du gaz bromhydrique en ses éléments gazeux absorbera 12600 calories, pour HBr = 81 grammes [2], vers 200 degrés.

Les nombres relatifs aux trois hydracides gazeux, envisagés comme formés par l'union de leurs éléments gazeux, ne changent guère avec la température; je négligerai ces petites variations.

4. A l'inspection des chiffres précédents, on comprend pourquoi l'acide iodhydrique gazeux est plus facile à décomposer que les autres hydracides, soit par la lumière, soit par la chaleur, soit par les réactifs. On comprend éga-

---

(1) HCl en solution étendue, en se décomposant en H + Cl gazeux, absorbe 41300 (Favre). — Entre zéro et 200 degrés, U — V (pour HCl gazeux) = 190.

(2) H + Br = HBr, en solution étendue, dégage 29700 calories (Favre) : or HBr gazeux, en se dissolvant, dégage :

D'après Favre, 19100 calories;

D'après Berthelot et Louguinine, 21100 calories.

En adoptant le dernier chiffre, la chaleur dégagée par H + Br unis dans leur état actuel sera 8600 calories.

Rapportons encore la réaction aux éléments gazeux et à 200 degrés :

H de zéro à 200 degrés absorbe	680^{cal}
Br liquide, absorbe de zéro à 58 degrés (Regnault)	520
Sa vaporisation absorbe (Andrews)	3650
Br gazeux, absorbe entre 58 et 200 degrés (Regnault)	520
	U = 5370
HBr absorbe de zéro à 200 degrés	V = 1350
	U — V = 4020

Formation de HBr à 200 degrés : 8600 + 4000 = 12600.

lement pourquoi les moindres changements survenus dans l'état solide, liquide ou gazeux des corps mis en présence, ou dans leur état de dissolution, peuvent déterminer une réaction, en fournissant le petit travail positif qui doit être exécuté pour opérer la décomposition de l'acide iodhydrique.

2° *Acide iodhydrique dissous.*

1. *Acide étendu.* — La décomposition de l'acide iodhydrique, dissous dans une grande quantité d'eau et pris à la température ordinaire, *absorbe* (HI = 128 grammes) :

L'iode se séparant sous forme solide... 14500 calories;

L'iode se séparant sous forme gazeuse (comme il arrive, par exemple, lorsqu'il est entraîné par un courant gazeux)..................... 19200 calories environ.

Enfin, il peut arriver, soit que l'iode demeure *liquide* à une température élevée, soit qu'il demeure *dissous* dans l'excès d'acide iodhydrique non décomposé. L'effet thermique correspondant à ces changements d'état n'est pas connu; mais il ne saurait guère dépasser (en le supposant négatif) la chaleur de fusion de l'iode, soit 1500 calories. Ainsi la décomposition, en donnant naissance à de l'iode liquide ou dissous, ne doit pas absorber plus de 16000 calories.

Tous ces résultats s'appliquent à des solutions aqueuses très-étendues.

2. *Acide concentré.* — Si l'on opère sur des solutions plus concentrées, la chaleur absorbée par la décomposition diminue, attendu que les solutions concentrées dégagent de la chaleur lorsqu'on les étend d'eau, et elles en dégagent d'autant plus qu'elles sont plus concentrées.

Cherchons dans quelles limites varie la chaleur mise en jeu, suivant la concentration.

Nous avons vu plus haut que l'on pouvait obtenir des liqueurs renfermant jusqu'à 70 pour 100 de leur poids

d'acide iodhydrique et seulement 30 pour 100 d'eau. Dans une liqueur de ce genre, la décomposition des premières portions d'acide iodhydrique absorbe bien moins de chaleur que dans une liqueur étendue. L'effet sera d'autant plus atténué que, le poids de l'eau ne changeant pas, l'acide iodhydrique non décomposé éprouvera une certaine dilution, par suite de la décomposition du reste : dilution qui est accompagnée par un dégagement de chaleur.

Cet effet secondaire et inverse deviendra surtout marqué dans le cas où l'on opérera sur une dissolution saturée et en présence d'un excès de gaz iodhydrique, comme il arrive dans les tubes scellés renfermant une solution iodhydrique saturée à froid, puis chauffée à 280 degrés. L'acide iodhydrique détruit dans une semblable dissolution se trouve remplacé à mesure ; de telle façon que l'effet thermique tend à être réduit dans les premiers moments à ce qu'il serait si l'on opérait la décomposition sur le gaz lui-même et non sur sa dissolution : observons en outre que dans ce cas l'iode se sépare à l'état dissous.

De là on peut déduire la limite extrême du phénomène thermique. En effet on a vu que la décomposition du gaz iodhydrique en hydrogène et iode gazeux absorbe 800 calories; tandis que si l'iode prend l'état liquide, cette décomposition dégage au contraire 3200 calories. Or l'état dissous ne doit pas différer beaucoup de l'état liquide.

3. *Limites thermiques.* — En résumé la décomposition de l'acide iodhydrique dissous, avec formation d'iode dissous, absorbera au maximum 16000 calories, si l'acide est très-étendu. Au contraire, cette même décomposition pourra dégager près de 3200 calories, si la liqueur est saturée d'hydracide et mise en présence d'un excès de gaz iodhydrique.

Il suit de là que les réactions hydrogénantes seront

d'autant plus faciles que la solution iodhydrique approchera davantage du point de saturation.

4. *Dilution progressive.* — Cependant les chiffres précédents ne sont applicables qu'aux premières portions d'hydracide décomposées. Si l'agent réducteur continue à agir, la dilution de l'acide va sans cesse croissant. Lorsque l'on prend comme point de départ des dissolutions déjà très-étendues, il ne paraît pas que cet accroissement dans la dilution change notablement la quantité de chaleur absorbée par la décomposition d'un même poids d'hydracide.

Au contraire l'influence de la décomposition progressive est extrêmement marquée lorsqu'on part d'une dissolution saturée. En effet, celle-ci traverse par degrés toutes les concentrations, jusqu'à ce qu'elle arrive à l'état de liqueur très-diluée; or, la décomposition d'un même poids d'acide iodhydrique dans ces circonstances dégage d'abord près de 3200 calories par équivalent; puis une quantité nulle; puis elle absorbe des quantités de chaleur croissantes depuis zéro jusqu'à 16000 environ. On tirera tout à l'heure de ces chiffres des conséquences fort importantes.

5. Tous les calculs ci-dessus ont été effectués à l'aide de données thermiques relatives à la température ordinaire; tandis que les réductions s'opèrent à des températures diverses et qui peuvent s'élever jusque vers 300 degrés. En outre elles ont lieu le plus souvent dans des tubes scellés et dans des conditions telles, que l'hydracide doit se séparer en partie de ses solutions aqueuses à l'état de gaz très-condensé. Il n'est guère possible de tenir un compte tout à fait rigoureux de ces circonstances; mais leur action s'exerce à la fois sur les deux termes de la différence U — V : ce qui montre que l'influence de la température et de la condensation gazeuse ne doit pas modifier beaucoup les résultats calculés. C'est pourquoi je pense que les raisonnements qui précèdent représentent la marche et le sens général des phénomènes; leurs conséquences coïncident, en effet, avec

l'ensemble des faits observés dans la réduction des principes organiques.

3° *Acide iodhydrique combiné.*

1. Il est nécessaire de faire encore le calcul thermique des réductions opérées avec l'acide iodhydrique déjà combiné, c'est-à-dire des réductions opérées avec l'iodhydrate d'ammoniaque et avec l'iodure de potassium.

L'iodhydrate d'ammoniaque réagit seulement par son acide iodhydrique : or, pour séparer le sel solide en ammoniaque et hydracide gazeux, il faut absorber 42000 calories environ (en admettant le même chiffre que pour le chlorhydrate d'ammoniaque). Tel est le travail supplémentaire qui doit être effectué pour que la réduction ait lieu. Les réductions par l'iodhydrate d'ammoniaque seront donc en général plus difficiles que les réductions opérées par l'acide iodhydrique seul, gazeux ou même dissous. Il ne saurait y avoir d'exception que pour des cas très-spéciaux, où l'ammoniaque elle-même interviendrait par ses éléments.

2. L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, étant formé avec dégagement de chaleur, donne lieu à une conclusion toute semblable.

3. Il en est de même de l'iodure de potassium, envisagé comme une simple source d'acide iodhydrique : il faut d'abord faire le travail nécessaire pour séparer l'hydracide de la potasse.

4. En présence d'un acide qui dégage par son union avec la potasse une certaine quantité de chaleur, on doit tenir compte de la différence entre la chaleur ainsi dégagée et la chaleur absorbée par la décomposition de l'iodure alcalin en potasse et hydracide gazeux, différence presque toujours négative. Mais il en est autrement quand l'hydracide se sépare à l'état de dissolution étendue dans l'eau ou dans un autre liquide, circonstance qui tend à

rendre nulle la différence susdite, mais qui est peu favorable aux réductions. L'iodure de potassium n'est donc pas préférable à l'acide iodhydrique dans les cas de ce genre.

5. L'attaque d'un composé chloré ou bromé par l'iodure de potassium se ramène aux cas précédents, en tenant compte de la chaleur qui se dégage en général (*voir* p. 449), lorsque l'iodure alcalin se change en bromure ou en chlorure par substitution. Cette quantité, calculée pour les seuls cas pour lesquels on ait les données nécessaires (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 635), s'élève tout au plus à 2 ou 3000 calories; elle ne suffit pas en général pour compenser les conditions défavorables que présente l'emploi de l'iodure de potassium à la place de l'acide iodhydrique.

6. Dans les expériences que j'ai faites, il y a treize ans, sur la transformation du bromure d'éthylène en hydrure, la réaction de l'iodure de potassium est encore plus compliquée : en effet, le sel alcalin se change en bromure, et les éléments de l'eau interviennent pour donner naissance à de l'acide carbonique.

D'après l'étude que j'ai faite de cette réaction, l'iodure de potassium change d'abord le bromure d'éthylène en iodure :

$$C^4H^4Br^2 + 2KI = C^4H^4I^2 + 2KBr,$$

et l'iodure d'éthylène réagit sur l'eau pour son propre compte, et suivant l'équation que voici [1] :

$$7C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6C^4H^6 + 2C^2O^4 + 7I^2.$$

Calculons le phénomène thermique correspondant à cette dernière équation, en formant les corps contenus dans chacun des deux membres, à partir de leurs éléments :

$C^4 + H^4 = C^4H^4$	absorbe	$8000 \times 7 =$	-56000
$C^4H^4 + I^2 = C^4H^4I^2$	dégage	$x \times 7 =$	$7x$
$H^2 + O^2$ (à 275°) $= H^2O^2$	dégage	$59000 \times 4 =$	236000
			$180000 + 7x$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 211

$$C^4 + H^6 = C^4H^6 \text{ dégage environ } 44000 \times 6 = 264000$$
$$C^2 + O^4 = C^2O^4 \quad \text{dégage} \quad 94000 \times 2 = 188000$$
$$452000$$

Donc la formation de $6C^4H^6$ dégage $272000 - 7x$, soit pour 1 équivalent de $C^4H^4I^2$, $39000 - x$; quantité positive, car x ne saurait guère dépasser la chaleur de liquéfaction de l'éthylène (6 à 8000 calories) : ceci résulte de la faible stabilité de l'iodure d'éthylène.

Quoi qu'il en soit, la métamorphose de l'iodure d'éthylène en hydrure par l'iodure de potassium et l'eau dégage un peu moins de chaleur que par l'acide iodhydrique gazeux:

$$C^4H^4I^2 + 2HI = C^4H^6 + 2I^2.$$

En effet cette dernière réaction, calculée de même, dégage

$$50400 - x \text{ calories,}$$

c'est-à-dire 11000 calories de plus.

Au contraire, les métamorphoses du chlorure et du bromure d'éthylène par l'iodure de potassium et l'eau donnent lieu à une double décomposition préalable, et par suite à un dégagement de chaleur, qui compense en grande partie la différence précédente. Dans ces cas, il semble donc qu'on puisse employer à volonté l'iodure de potassium et l'eau, ou bien l'acide iodhydrique concentré; mais le dernier agent développe une réaction plus nette, puisqu'il ne détermine pas la formation de l'acide carbonique.

7. En résumé, l'acide iodhydrique libre et gazeux, ou très-concentré, est préférable dans tous les cas à l'hydracide déjà combiné.

C. *Décomposition spontanée de l'acide iodhydrique.*

1. La grandeur des quantités de chaleur dégagées par l'action de l'hydrogène sur les principes organiques et la petitesse des quantités mises en jeu par le dédoublement du gaz iodhydrique ne suffisent pas pour expliquer l'efficacité

singulière de ce réactif. Il faut encore faire intervenir sa décomposition spontanée, à la température des expériences, et la limite apportée à cette décomposition par la présence de l'hydrogène libre. En effet, l'acide iodhydrique commence à se résoudre en ses éléments entre 200 et 300 degrés. Il agit donc vers ces températures comme une source d'hydrogène naissant. Ce n'est pas tout : l'acide iodhydrique gazeux, en se décomposant, manifeste des phénomènes de dissociation (¹). Entre l'iode, l'hydrogène et l'acide iodhydrique, il s'établit un certain équilibre, variable avec la température et diverses autres conditions. Cet équilibre a pour effet, soit d'arrêter la décomposition de l'hydracide à un certain terme, dans le cas où l'on opère sur l'acide préexistant, soit de limiter la combinaison de l'iode et de l'hydrogène au terme complémentaire, dans le cas où l'on opère sur les éléments libres.

2. L'hydrogène, qui tend ainsi à devenir libre, s'unit avec une extrême facilité aux principes organiques, soit pour les saturer d'hydrogène, soit pour se substituer au chlore ou à l'oxygène. Mais, l'hydrogène étant absorbé, il tend à s'en produire une nouvelle proportion, et il en est ainsi jusqu'à ce que le principe organique ne puisse plus prendre aucune portion d'hydrogène. Celui-ci devient alors libre réellement et se met en équilibre définitif avec l'iode et l'hydracide, de façon à arrêter la décomposition. La réduction du principe organique et la décomposition de l'hydracide sont donc corrélatives.

3. Il en est autrement des réactions capables de dégager l'hydrogène sans limite, telle que celle des métaux alcalins sur les solutions aqueuses, ou bien celle du fer et du zinc sur les liqueurs acides. En effet, dans ces dernières réactions, tout l'hydrogène peut se trouver dégagé avant que le principe organique soit complétement réduit, les deux phé-

---

(¹) HAUTEFEUILLE, *Bulletin de la Société Chimique*, 2ᵉ série, t. VII, p. 203.

nomènes étant indépendants. On conçoit donc que cette classe de réactions hydrogénantes soit moins efficace que celle de l'acide iodhydrique.

4. Ce n'est pas d'ailleurs la seule différence entre l'action de l'acide iodhydrique et celle des métaux alcalins. D'abord ceux-ci ne fournissent pas l'hydrogène par eux-mêmes au principe organique; leur influence hydrogénante ne s'exerce qu'avec le concours de l'eau, ou bien encore aux dépens des éléments mêmes du principe organique. En outre l'expérience prouve que les métaux alcalins, en agissant directement sur les principes oxygénés, à 200 degrés, et souvent dès la température ordinaire, déterminent la formation de divers acides organiques, et par suite la séparation du carbone sous des formes multiples. Au contraire l'action de l'acide iodhydrique est essentiellement hydrogénante, sans complications accessoires.

5. Pour achever de définir l'état d'équilibre entre l'hydrogène, l'iode et l'acide iodhydrique, il est nécessaire d'ajouter que cette limite change avec la nature des corps étrangers mis en présence. C'est ce que j'ai observé dans les réductions de principes organiques différents, en opérant avec un même poids d'acide également concentré, renfermé dans des tubes de même nature et de même capacité, chauffés à la même température et pendant le même temps, enfin la quantité d'hydrogène cédé au principe organique étant la même. Par exemple, la quantité d'hydrogène qui devient libre est beaucoup plus petite lorsque l'on opère avec la benzine, finalement changée en hydrure d'hexylène, que lorsque l'on opère sur le toluène, changé en hydrure d'heptylène, et sur les carbures homologues : tous ces carbures fixent cependant la même quantité d'hydrogène, 6 équivalents. De même la réduction des corps de la série grasse met en liberté moins d'hydrogène que la réduction des carbures pyrogénés, toutes choses égales d'ailleurs. Ces circonstances semblent indiquer que la décomposition de

l'acide iodhydrique est plus compliquée qu'une simple dissociation, l'hydrogène et l'iode mis en liberté à une haute température étant en proportion variable pour un même poids d'hydracide.

6. Une telle diversité prouve en outre que l'hydrogène et l'iode mis en liberté dans les conditions ci-dessus ne se recombinent pas en totalité pendant la période du refroidissement. La portion recombinée doit même être peu considérable, si l'on observe que la tension de l'hydrogène libre dans les tubes atteint et dépasse parfois 40 atmosphères, à la température ordinaire. A 280 degrés, le poids de l'hydrogène libre dans les mêmes tubes ne doit guère être plus grand, attendu que le poids précédent répondrait à une tension de 80 atmosphères environ à 280 degrés, tandis que la limite de résistance des tubes est voisine de 100 atmosphères. Il paraît donc que l'iode et l'hydrogène, en équilibre de dissociation avec l'acide iodhydrique vers 280 degrés, ne se recombinent guère pendant le refroidissement. J'attribue cette anomalie à l'union de l'iode avec l'hydracide lui-même et à sa dissolution dans la liqueur aqueuse, union et dissolution qui n'auraient pas lieu vers 280 degrés, mais seulement à une température plus basse et pendant la durée du refroidissement.

D. *Réduction des principes organiques.*

Montrons comment les faits précédents trouvent leur application dans l'étude de la réduction des principes organiques. Trois circonstances générales dominent cette réduction, savoir : la température, la concentration de l'hydracide, enfin le rapport entre le poids du principe organique et celui de l'hydracide nécessaire pour le réduire complétement.

1. *Température.* — La température varie suivant les réductions que l'on cherche à produire, depuis la température ordinaire jusqu'au rouge sombre. Mais les réductions

extrêmes ne se produisent guère avant 270 à 280 degrés : ce qui s'explique, car c'est seulement vers cette température que la décomposition spontanée de l'acide iodhydrique (commencée un peu plus bas) devient considérable.

2. *Concentration.* — C'est surtout l'hydracide au maximum de concentration qui produit les réductions et spécialement les réductions extrêmes, quoique les réductions intermédiaires puissent être obtenues avec un acide moins concentré. Par exemple, la transformation de la benzine en hydrure d'hexylène ne se produit guère qu'avec une solution d'hydracide saturée à froid, d'une densité double de l'eau et employée en grand excès ; un acide dont la densité est seulement égale à 1,7 demeure sans action sensible.

Or cette différence entre les réactions de l'acide iodhydrique, suivant la concentration, résulte évidemment de la différence entre les quantités de chaleur absorbées dans sa décomposition. Nous avons vu que la décomposition d'une solution très-étendue d'hydracide absorbe jusqu'à 16000 calories par équivalent ; tandis que la décomposition du gaz, en présence d'une solution saturée, peut dégager 800 calories. A mesure que la solution devient plus étendue, le travail nécessaire pour opérer la décomposition de l'hydracide augmente continuellement. Mais les réductions directes n'ont point lieu en général avec absorption de chaleur ; il faut donc que l'action réductrice produite par l'hydrogène dégage une quantité de chaleur d'autant plus grande que la solution d'hydracide est plus étendue ; cette quantité devra même dépasser 16000 calories pour chaque équivalent d'hydrogène emprunté à une solution très-étendue. Au contraire, dans une solution saturée et en présence d'un excès de gaz, les effets thermiques dus à la décomposition de l'hydracide concourent avec ceux qui sont dus à l'action de l'hydrogène (supposé libre) sur le principe organique.

3. *Proportion relative.* — De là résulte une nouvelle

conséquence pratique : la nécessité d'employer pour opérer les réductions un grand excès d'hydracide, relativement à la quantité nécessaire d'après les équivalents théoriques. En effet, à mesure que l'acide se détruit par le fait même de la réaction, la richesse de la solution aqueuse en hydracide diminue; si l'on n'emploie pas un grand excès de réactif, cette richesse ne tarde pas à s'abaisser au-dessous de la proportion indispensable pour la réaction.

La nécessité d'un tel excès résulte encore des conditions spéciales d'équilibre entre l'hydrogène, l'iode et l'acide iodhydrique; puisque l'iode mis en liberté par suite d'une décomposition commençante s'oppose à la décomposition ultérieure. Non-seulement l'iode exerce cette influence parce qu'il tend à s'unir avec l'hydrogène libre; mais l'iode tend aussi à s'unir avec l'hydrogène combiné dans les corps organiques pour reproduire l'acide iodhydrique.

La réaction entre l'acide iodhydrique et le corps organique s'arrêtera donc, en général, si l'on n'emploie pas un certain excès d'acide iodhydrique; elle s'arrêtera, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus vite que le rapport entre le poids du corps attaqué par l'hydracide et le poids de l'hydracide lui-même sera plus voisin de celui qui répondrait à une réaction théorique, exprimée par les seuls équivalents. Un excès plus ou moins grand, mais toujours considérable, de l'hydracide devra être employé dans les réductions.

L'expérience confirme ces inductions :

Par exemple, 12 parties en poids d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique suffisent pour changer une partie d'alcool en hydrure d'éthylène;

Tandis que 50 à 60 parties d'hydracide sont nécessaires pour 1 partie d'acide acétique;

60 à 80 parties d'hydracide sont nécessaires pour 1 partie de benzine;

80 à 100 parties d'hydracide sont nécessaires pour 1 partie de naphtaline;

Cette dernière proportion est à peine suffisante avec l'acénaphtène, l'anthracène et l'indigo;

Enfin la même proportion ne produit plus qu'une transformation partielle (60 à 70 centièmes) avec les matières ulmiques, la houille et le charbon de bois.

Les chiffres qui précèdent établissent la nécessité d'un excès notable d'hydracide pour opérer les réductions; ils montrent en même temps que cet excès varie suivant les corps mis en expérience.

4. Précisons ces considérations par quelques calculs numériques. Comparons d'abord les métamorphoses des corps oxygénés, alcools, aldéhydes et acides.

1° La transformation de l'alcool en hydrure d'éthylène,

$$C^4H^6O^2 + H^2 = C^4H^6 + H^2O,$$

exige 2 équivalents d'hydrogène; elle dégage 23000 calories. Il faut donc, pour que la réaction soit possible (abstraction faite des conditions spéciales de dissociation), que la décomposition de chaque équivalent d'hydracide dissous n'absorbe pas plus de 11500 calories. La réduction n'est donc pas praticable avec des solutions étendues. Mais la concentration correspondante à ce chiffre 11500 n'est probablement pas excessive, ainsi que nous allons le vérifier.

En effet cette concentration représente, non le titre initial de la solution iodhydrique, mais son titre final : autrement, la réaction ne pourrait pas aller jusqu'au bout. Or la transformation d'une partie d'alcool en hydrure d'éthylène répond à la destruction de $5\frac{1}{2}$ parties d'acide iodhydrique anhydre, c'est-à-dire de 8 parties d'une solution saturée à froid. Par conséquent le titre des 12 parties de la solution mise en expérience (*voir* plus haut) a dû s'abaisser des deux tiers environ, en tenant compte de la richesse initiale de cette solution.

2° La transformation de l'aldéhyde en hydrure d'éthylène,

$$C^4H^4O^2 + 2H^2 = C^4H^6 + H^2O^2,$$

dégage 38000 calories pour 4 équivalents d'hydrogène, soit 9500 par équivalent. Pour cette réduction, il faudra donc employer un hydracide un peu plus concentré que pour la précédente, et tel que la chaleur dégagée lors de la dissolution du gaz iodhydrique ne dépasse pas 9500 calories.

3° La transformation de l'acide acétique en hydrure d'éthylène,

$$C^4H^4O^4 + 3H^2 = C^4H^6 + 2H^2O^2,$$

dégage 50000 calories, soit 8000 par équivalent d'hydrogène.

L'acide butyrique changé en hydrure de butylène ne dégage même que 33000 calories, soit 5500 par équivalent d'hydrogène.

Enfin l'acide succinique changé soit en acide butyrique, soit en hydrure de butylène, dégage à peu près la même quantité de chaleur (5500) par chaque équivalent d'hydrogène.

Toutes ces réductions devront être opérées avec un acide de concentration assez considérable pour que la dissolution de chaque équivalent d'hydracide gazeux n'ait pas dégagé plus de 5000 calories environ. On comprend donc qu'il faille employer un acide beaucoup plus concentré pour ces réductions que pour celles des alcools.

La concentration initiale devra être plus grande encore qu'il ne le semblerait d'abord, attendu que les raisonnements ci-dessus s'appliquent à la concentration finale : autrement, la réaction ne pourrait pas être poussée jusqu'au bout. Or la transformation d'une partie d'acide acétique en hydrure d'éthylène détruit environ 13 parties d'acide iodhydrique anhydre; ce qui abaisse le titre de la solution de près d'un tiers, dans le cas où l'on met 50 à 60 parties d'hydracide saturé à froid en présence d'une partie d'acide acétique.

5. Mêmes raisonnements pour l'hydrogénation comparée des divers carbures d'hydrogène.

1° Les changements de l'acétylène en éthylène,

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

et de l'éthylène en hydrure d'éthylène,

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6,$$

doivent dégager chacun 36000 calories environ, soit 18000 par chaque équivalent d'hydrogène. Ils seront donc possibles, même avec des solutions étendues d'hydracide.

2° Soit, maintenant, la transformation de la benzine en hydrure d'hexylène,

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14}:$$

elle dégage environ 56000 calories, soit 7000 par équivalent d'hydrogène; elle exigera donc l'emploi d'un hydracide très-concentré, puisque la dissolution du gaz ne devra dégager que 7000 calories au plus par équivalent. Rappelons qu'il s'agit toujours ici de la concentration finale des liqueurs. Or le changement de la benzine en hydrure d'hexylène détruit, comme nous l'avons établi plus haut, 14 parties d'hydracide sec; ce qui réduit à peu près d'un quart le titre de la solution, en supposant que l'on ait employé 80 parties de ladite solution saturée.

Cette concentration doit être à peu près la même, soit pour la benzine, soit pour les acides acétique et butyrique.

Au contraire, il y a une grande différence entre l'aptitude de la benzine et celle de l'acétylène à être saturés d'hydrogène, différence d'autant plus remarquable que les deux carbures ont la même composition centésimale et que le poids absolu de l'hydrogène fixé est $1\frac{1}{2}$ fois plus grand pour un certain poids d'acétylène que pour le même poids de benzine. Il est facile de vérifier par expérience cette inégalité, en étudiant comparativement la réaction de l'hy-

dracide soit sur la benzine, soit sur l'iodhydrate d'acétylène, lequel est réduit bien plus aisément.

3° La métamorphose de la naphtaline en hydrures saturés détruit 16 à 18 fois son poids d'hydracide; ce qui diminue d'un cinquième le titre de la liqueur (en supposant que l'on emploie 100 parties de celle-ci au début).

4° La proportion d'hydracide détruit par l'anthracène et l'acénaphtène est à peu près la même, sous le même poids, qu'avec la naphtaline; cependant l'expérience montre qu'il faut augmenter la proportion de l'hydracide, c'est-à-dire élever le titre final que la dissolution doit conserver à la fin de la réaction, pour que celle-ci s'effectue complétement.

Cette élévation du titre final est plus marquée encore avec l'indigo et les matières ulmiques ou charbonneuses.

6. Dans ce qui vient d'être dit, nous n'avons pas tenu compte de l'hydrogène libre qui se produit dans le cours des expériences et dont la formation diminue encore le titre final de la solution iodhydrique. Mais cette formation ne change rien au sens des résultats généraux qui viennent d'être énoncés; elle tend plutôt à les exagérer. En effet, on peut observer par expérience que la proportion d'hydrogène libre est ordinairement d'autant plus grande, pour un même poids d'hydracide mis en expérience, que le corps organique exige lui-même une plus grande quantité d'hydrogène pour être saturé. Ces faits sont très-dignes d'intérêt, ils concourent à montrer qu'en général le titre iodhydriquede la solution, à la fin de l'expérience, doit être d'autant plus élevé, et par conséquent la proportion initiale de l'excès d'hydracide d'autant plus considérable, que le composé mis en expérience doit fixer un nombre plus considérable d'équivalents d'hydrogène pour être saturé.

7. Les remarques précédentes s'appliquent spécialement aux carbures pyrogénés; elles s'accordent avec les condi-

tions générales de leur formation. J'ai montré [1] en effet que la production de la benzine au moyen de l'acétylène doit être accompagnée par un dégagement de chaleur considérable. Il en est sans doute de même dans la formation de la plupart des carbures pyrogénés [2], tels que le styrolène, la naphtaline, l'anthracène, l'acénaphtène, obtenus par la réaction directe des carbures plus simples et spécialement par la réaction de l'acétylène sur la benzine (styrolène), sur le styrolène (naphtaline), sur la naphtaline (acénaphtène); par la réaction de la benzine sur le styrolène (anthracène), etc. Je pense que toutes ces réactions directes entre l'acétylène et les autres carbures sont accompagnées par des dégagements de chaleur. Une telle opinion est corroborée par la stabilité croissante des carbures condensés; car les composés sont d'ordinaire d'autant plus stables, toutes choses égales d'ailleurs, que la quantité de chaleur dégagée dans leur formation a été plus grande.

Par suite, la saturation des carbures pyrogénés par l'hydrogène et leur changement en carbures saturés doivent répondre à des dégagements de chaleur de plus en plus faibles, à mesure que lesdits carbures deviennent plus compliqués. Ces dégagements de chaleur seront moindres, dans tous les cas, que les dégagements qui répondraient à la saturation hydrogénée des carbures plus simples, tels que l'acétylène, attendu que ces derniers sont capables de fournir les carbures complexes par synthèse directe et avec production de chaleur.

On comprend dès lors, en se reportant aux considérations développées plus haut, qu'il faudra un excès croissant de la solution concentrée d'acide iodhydrique pour saturer d'hydrogène la naphtaline, l'anthracène et l'acénaphtène; ce que l'expérience vérifie.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 80.
(2) Même Recueil, t. IX, p. 472 et surtout t. XII, p. 94.

8. Les mêmes considérations s'appliquent aux matières ulmiques et charbonneuses. D'après M. Gelis [1], la transformation du sucre en composés caraméliques, pour citer un exemple précis, est accompagnée par un dégagement de chaleur ; il en est probablement de même des autres réactions analogues, dans lesquelles les matières ulmiques prennent naissance en vertu d'une déshydratation et d'une condensation moléculaires simultanées. Il résulte de là que la chaleur de combustion des matières ulmiques doit être en général moindre que celle des corps moins condensés dont ils dérivent par déshydratation. Il en résulte encore que le retour des composés ulmiques aux composés saturés d'hydrogène doit être de plus en plus difficile, parce que la réaction de l'hydrogène sur les composés ulmiques est de moins en moins capable de dégager la quantité de chaleur nécessaire pour décomposer l'acide iodhydrique étendu. Ainsi s'explique la nécessité d'employer 100 parties, et au delà, de la solution saturée d'hydracide pour transformer en carbures saturés l'ulmine, la houille, le charbon de bois.

On voit par les développements précédents comment il est possible de rendre compte, à l'aide de considérations thermochimiques, des circonstances générales que j'ai observées en étudiant les réactions de l'acide iodhydrique sur les matières organiques.

9. Je pourrais entrer dans plus de détails et examiner, non-seulement les résultats définitifs des réactions, mais aussi les produits successifs auxquels elles donnent naissance. En effet, on observe des résultats assez différents, suivant la marche graduelle des réductions. Tantôt les réactions successives d'hydrogénation dégagent progressivement, et par termes qui semblent à peu près égaux et comparables, la somme des quantités de chaleur qui correspon-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 384.

dent à une saturation totale d'hydrogène. C'est là ce qui arrive, par exemple, dans les transformations successives de l'alcool en éther iodhydrique d'abord, puis en hydrure d'éthylène. Dans les transformations successives de l'éthylène en iodure d'éthylène, puis en hydrure d'éthylène, il semble même que la première réaction dégage moins de chaleur que la seconde. Il n'y a là aucune difficulté spéciale, la seconde réaction étant aussi facile ou même plus facile que la première.

Tantôt au contraire la première réaction de l'acide iodhydrique donne lieu à un dégagement de chaleur très-considérable, et qui représente un chiffre presque égal à la somme totale des dégagements successifs. Ces phénomènes se présentent, lorsque l'on fait agir l'acide iodhydrique sur les corps transformables en substances ulmiques par les acides, par exemple sur les sucres ou sur le ligneux; ou bien encore sur les carbures susceptibles de polymérie, par exemple sur le térébenthène. Dans ces cas, il est bien plus difficile de saturer d'hydrogène le produit formé tout d'abord. Il est clair que cette difficulté ne saurait être appréciée exactement, tant que l'on se borne à établir une relation directe entre le corps primitif et le produit final saturé d'hydrogène. Il est d'ailleurs facile de vérifier l'exactitude de la relation que je signale pour les faits spéciaux que je viens de citer, bien que nous manquions, dans la plupart des cas, des données nécessaires au calcul rigoureux de ces effets successifs et des prévisions qui en sont les conséquences. Aussi me suffira-t-il d'avoir indiqué la marche générale des phénomènes.

Le moment est venu d'exposer les résultats fournis par la méthode universelle d'hydrogénation. Ces résultats et les expériences qui y conduisent ont été déjà publiés avec développement dans le *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, où ils occupent plusieurs centaines de pages [*Série*

grasse, t. VII, p. 53 (1867), et t. IX, p. 14 (1868); *Série aromatique*, t. IX, p. 16 et 91; t. X, p. 192 (1868); *Corps azotés*, t. IX, p. 178, et t. X, p. 192; *Carbures complexes et polymères*, t. IX, p. 265 (1868); t. XI, p. 4 (1869); *Série camphénique*, t. XI, p. 15, 98, 187 (1869); *Matières charbonneuses*, t. XI, p. 279]. Cette publication est complétée par l'exposé détaillé des méthodes d'analyse et des considérations thermochimiques que je viens de présenter.

Sans reproduire *in extenso* des expériences déjà publiées, je crois utile d'en donner ici le résumé méthodique; j'intercalerai dans ce résumé quelques observations inédites, faites depuis les publications précédentes.

PREMIÈRE PARTIE.

SÉRIE DES CORPS GRAS PROPREMENT DITS.

Je comprends dans cette série les carbures homologues du formène, de l'éthylène, de l'acétylène, ainsi que les alcools, les éthers, les aldéhydes et les acides qui en dérivent.

I. — *Carbures d'hydrogène.*

1. *Carbures éthyléniques*, $C^{2n}H^{2n}$. — Ces carbures sont changés d'abord, soit à froid, soit plus rapidement à 100 degrés, en éthers iodhydriques, conformément à une méthode générale que j'ai découverte et qui a reçu depuis bien des applications. Soit l'éthylène, par exemple,

$$C^4H^4 + HI = C^4H^5I;$$

les éthers iodhydriques sont ensuite changés en hydrures, c'est-à-dire en carbures forméniques. Soit l'éther iodhydrique ordinaire,

$$C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2.$$

La réaction totale est donc la suivante :

$$C^{2n}H^{2n} + 2HI = C^{2n}H^{2n+2} + I^2.$$

2. *Carbures acétyléniques*, $C^{2n}H^{2n-2}$. — Ces carbures sont changés d'abord en iodhydrates : soit l'acétylène

$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^2(2HI);$$

puis l'iodhydrate se change en hydrure (carbure formé-nique),

$$C^4H^2(2HI) + 2HI = C^4H^6 + 2I^2.$$

La réaction totale est donc la suivante

$$C^{2n}H^{2n-2} + 4HI = C^{2n}H^{2n+2} + 2I^2.$$

3. *Carbures forméniques*, $C^{2n}H^{2n+2}$. — Ces carbures, étant saturés d'hydrogène, ne sont pas modifiés par l'hydracide à 280 degrés; ce que j'ai vérifié sur les 1er, 2e, 5e et 10e termes de la série.

Cette résistance s'observe également sur les carbures des pétroles et sur les prétendus radicaux, isomères ou identiques avec les carbures forméniques. Par exemple, l'hydrure d'éthylène, C^4H^6 (préparé au moyen de l'éther iodhydrique et de l'acide iodhydrique), et l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$ (extrait des pétroles), résistent parfaitement.

Le méthyle (préparé par l'électrolyse des acétates),

$$C^2H^2(C^2H^4),$$

n'est pas attaqué davantage ; on sait du reste que ce corps paraît être identique avec l'hydrure d'éthylène.

Le butyle

$$C^8H^8(C^8H^{10}) = C^{16}H^{18},$$

carbure isomère avec l'hydrure d'octylène et préparé par l'électrolyse des valérianates, a résisté de même à l'acide iodhydrique à 280 degrés.

J'ai fait la même observation sur l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, préparé par l'hydrogénation de la benzine; ce carbure semble identique avec l'hydrure d'hexylène extrait des pétroles.

Enfin, je n'ai observé aucune transformation du carbure

en faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'hydrure de décylène, $C^{20}H^{22}$, préparé au moyen de la naphtaline; ce carbure saturé est probablement un hydrure de diéthylhexylène,

$$C^4H^4[C^4H^4(C^{12}H^{14})],$$

distinct de l'hydrure de décylène normal.

Ces faits démontrent que les carbures saturés, quelle qu'en soit la constitution intime, résistent à l'acide iodhydrique. Je montrerai plus loin qu'il en est tout autrement des carbures non saturés.

4. *Dérivés chlorés, bromés, iodés des carbures.* — Tous ces dérivés sont changés en carbures par substitution inverse, au moyen de l'acide iodhydrique, à 280 degrés ou au-dessous. Par exemple, dans mes expériences,

C^2H^3I a fourni .... C^2H^4
C^4H^5I a fourni .... C^4H^6
C^4H^5Cl, $C^4H^4Cl^2$ et C^4Cl^6 ont fourni chacun.. C^4H^6
C^6H^5I et C^6H^7I ont fourni................. C^6H^8
Etc.

II. — *Alcools.*

L'acide iodhydrique change d'abord les alcools, comme on le sait, en éthers iodhydriques, transformables ultérieurement en carbures formeniques, ainsi que je viens de l'établir. Ainsi se comportent :

1° Les *alcools monoatomiques,* d'après la réaction totale suivante, que j'ai réalisée sur l'alcool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + 2HI = C^4H^6 + I^2 + H^2O^2.$$

2° Les *alccols polyatomiques* (avec réductions intermédiaires), d'après la réaction totale suivante, que j'ai réalisée expérimentalement et d'un seul coup sur la glycérine :

$$C^6H^8O^6 + 6HI = C^6H^8 + 3I^2 + 3H^2O^2.$$

3° Il est facile d'observer toute une série de réactions

successives dans ces expériences, ainsi que je l'ai annoncé en débutant.

Par exemple, le glycol, traité par l'acide iodhydrique, fournit d'abord de l'iodure d'éthylène, conformément à une observation de M. Wurtz :

$$C^4H^6O^4 + 2HI = C^4H^4I^2 + 2H^2O^2.$$

Puis l'iodure d'éthylène se change en éther iodhydrique, comme je l'ai reconnu, entre 100 et 200 degrés :

$$C^4H^4I^2 + HI = C^4H^5I + I^2.$$

Enfin, l'éther iodhydrique devient à son tour de l'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2.$$

III. — *Éthers et corps analogues.*

1. *Éthers formés par les hydracides.* — Dans mes expériences :

1° L'éther méthyliodhydrique......... C^2H^3I,
a été changé en hydrure...................... C^2H^4

2° L'éther iodhydrique.............. C^4H^5I,
a été changé en hydrure...................... C^4H^6

3° L'éther allyliodhydrique........... C^6H^5I,
a été changé en hydrure...................... C^6H^8

Les deux premiers éthers échangent 1 équivalent d'iode contre 1 équivalent d'hydrogène; le troisième fixe en outre 2 équivalents d'hydrogène.

4°, 5° et 6° L'iodure d'éthylène.......... $C^4H^4I^2$
le bromure d'éthylène..................... $C^4H^4Br^2$
et le chlorure d'éthylène.................. $C^4H^4Cl^2$
sont changés en hydrure.................... C^4H^6
par suite de l'échange de 2 équivalents du corps halogène contre 2 équivalents d'hydrogène.

7° Le chlorure d'éthylène perchloré......... C^4Cl^6
échange jusqu'à 6 équivalents de chlore contre 6 équivalents d'hydrogène, en formant de l'hydrure d'éthylène.............................. C^4H^6

La réaction de l'acide iodhydrique sur les éthers iodhydriques commence à 200 degrés, et même au-dessous. Elle est d'autant plus lente que l'on opère à une basse température. Ce ralentissement est tel, que je me suis demandé si la réaction totale ne serait pas précédée, aux températures les plus basses, par une réaction incomplète et dans laquelle il y aurait équilibre entre les deux transformations contraires, celle de l'éther iodhydrique et de l'hydracide en carbure et iode, et celle du carbure et de l'iode en éther et hydracide. Mais cette idée ne s'est pas vérifiée : les carbures saturés, tels que l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, et l'hydrure d'heptylène, $C^{12}H^{14}$, chauffés à 100, à 150 et à 200 degrés, tant avec l'iode pur qu'avec l'iode et l'acide iodhydrique concentré, n'ont fourni aucune trace d'éther iodhydrique. A 200 degrés et au-dessus, l'iode pur donne cependant lieu à la formation d'une certaine proportion d'acide iodhydrique : mais cette formation est corrélative avec celle de carbures polymères oléagineux, peu abondante, et surtout de matières charbonneuses.

2. *Éthers formés par les oxacides.* — La réaction de l'acide iodhydrique sur les éthers des oxacides se ramène à la réaction du même acide sur les composants prochains de ces éthers.

En effet, les éthers dérivés des oxacides sont d'abord décomposés par l'hydracide, avec régénération de l'oxacide lui-même et d'un éther iodhydrique correspondant à l'alcool. Ceci résulte de mes anciennes expériences relatives à la décomposition des éthers par l'acide chlorhydrique (1), et des expériences récentes de M. Gal sur la même décomposition opérée par l'acide bromhydrique. Or j'ai défini plus haut l'action réductrice de l'acide iodhydrique sur les éthers iodhydriques, et j'exposerai tout à l'heure cette même action sur les acides organiques.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 444 ; 1854.

Il suffira de citer le fait suivant, comme exemple d'une transformation d'éther, dans laquelle les décompositions propres de l'acide et de l'alcool peuvent être aisément discernées : L'éther méthylformique, $C^2H^2(C^2H^2O^4)$, traité par l'acide iodhydrique, s'est décomposé avec production d'oxyde de carbone et de formène,

$$C^2H^2(C^2H^2O^4) + 2HI = C^2O^2 + C^2H^4 + H^2O^2 + I^2.$$

L'oxyde de carbone répond à la décomposition isolée de l'acide formique,

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2;$$

et le formène à la réduction de l'éther méthyliodhydrique, c'est-à-dire de l'alcool méthylique :

$$C^2H^4O^2 + 2HI = C^2H^4 + H^2O^2 + I^2.$$

Dans le cas de l'éther méthylacétique, on obtient du formène, C^2H^4, correspondant à l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, et de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, correspondant à l'acide acétique, $C^4H^4O^4$:

$$C^2H^2(C^4H^4O^4) + 8HI = C^2H^4 + C^4H^6 + 2H^2O^2 + 4I^2.$$

J'ai cru superflu d'insister davantage sur ce groupe d'expériences.

IV. — *Aldéhydes.*

Les aldéhydes fournissent des résultats intéressants. J'ai opéré sur l'aldéhyde ordinaire, correspondant à un alcool normal, et sur l'acétone ou aldéhyde de l'alcool propylique d'hydratation.

1. L'aldéhyde ordinaire a fourni de l'hydrure d'éthylène, mélangé avec de l'hydrogène, et avec une certaine quantité de gaz des marais. La formation de l'hydrure d'éthylène, gaz principal, répond à l'équation suivante :

$$C^4H^4O^2 + 4HI = C^4H^6 + H^2O^2 + 2I^2.$$

Le formène résulte de quelque réaction secondaire, exercée aux dépens de l'aldéhyde ; probablement il se rattache

à la condensation préalable d'une portion de l'aldéhyde en produits polymères, sous les influences simultanées de la chaleur et de l'hydracide. Des phénomènes analogues s'observent avec les autres aldéhydes, tels que l'acétone et l'essence d'amandes amères (p. 493).

2. L'acétone, traitée par l'acide iodhydrique, fournit surtout de l'hydrure de propylène :

$$C^6H^6O^2 + 4HI = C^6H^8 + H^2O^2 + 2I^2.$$

C'est une nouvelle preuve, après tant d'autres, pour établir que l'acétone appartient à la série propylique.

L'hydrure de propylène, formé dans cette réaction, renferme un peu d'hydrogène libre et d'hydrure d'éthylène; il contient aussi une trace de carbures plus solubles dans l'alcool que l'hydrure de propylène. Tous ces corps dérivent de quelque réaction secondaire de condensation.

D'après les faits que je viens d'exposer, et en se bornant à la réaction principale, on voit que les aldéhydes se comportent, comme les alcools, à l'égard de l'acide iodhydrique; ils donnent naissance aux mêmes carbures. Ce fait n'a rien de surprenant, si l'on observe que les aldéhydes peuvent être changés en alcools par une simple addition d'hydrogène.

V. — *Acides.*

L'action de l'acide iodhydrique sur les acides organiques est des plus remarquables. Commençons par les *acides à fonction simple*.

1. Les *acides monobasiques* ou *acides gras* proprement dits, $C^{2n}H^{2n}O^4$, sont changés en hydrures, $C^{2n}H^{2n+2}$, par la substitution de l'hydrogène à un volume égal d'oxygène.

1° Ainsi, j'ai transformé l'acide acétique. $C^4H^4(O^4)$
en hydrure d'éthylène.................. $C^4H^4(H^2)$

2° Dans mes expériences, l'acide propionique.............................. $C^6H^6(O^4)$
a été changé en hydrure de propylène.... $C^6H^6(H^2)$

3° J'ai changé également l'acide butyrique.............................. $C^8H^8(O^4)$
en hydrure de butylène................. $C^8H^8(H^2)$

Ces transformations s'opèrent avec une extrême netteté et d'une manière intégrale, pourvu que les acides mis en expérience soient suffisamment stables pour résister à une température de 275 degrés.

4° En raison de cette dernière circonstance, l'acide formique s'est comporté autrement que ses homologues, étant détruit avant 275 degrés, avec formation d'eau et d'oxyde de carbone.

Or l'oxyde de carbone n'est attaqué par l'acide iodhydrique dans aucune condition, d'après mes expériences.

Cependant j'ai réussi à changer l'acide formique, $C^2H^2O^4$, en formène, C^2H^4; mais c'est par l'intermédiaire d'un dérivé ammoniacal, le nitrile formique, C^2HAz : j'exposerai cette transformation dans la *troisième Partie*, relative aux corps azotés.

Le succès de la réaction directe entre l'acide iodhydrique et les acides acétique, butyrique, etc., exige l'emploi de 60 à 80 parties d'hydracide; sinon, il y a formation de matières charbonneuses et réduction incomplète, comme je m'en suis assuré avec l'acide acétique.

La réaction générale que je viens d'exposer est féconde en applications. En effet, elle permet de remonter très-nettement d'un acide, $C^{2n}H^{2n}O^4$, à son alcool, $C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)$, attendu que le carbure $C^{2n}H^{2n+2}$ peut être changé par le chlore en éther $C^{2n}H^{2n+1}Cl$; ce dernier sera transformé à son tour en éther acétique par double décomposition, puis en alcool, suivant un procédé connu.

La même réaction permet encore de changer d'une manière générale un carbure................ $C^{2n}H^{2n+2}$
dans son homologue supérieur............ $C^{2n+2}H^{2n+4}$

Voici comment. Soit, par exemple, l'hydrure d'éthylène............... C^4H^6 ou $C^4H^4(H^2)$;

traité par le chlore, ce carbure fournit un éther.......................... C^4H^5Cl ou $C^4H^4(HCl)$, transformable au moyen du cyanure de potassium en éther cyanhydrique................ $C^4H^4(C^2HAz)$.

Or il est facile de changer ce dernier éther, par les alcalis ou par les acides, en acide propionique............. $C^4H^4(C^2H^2O^4)$ ou $C^6H^6O^4$, et, consécutivement, en hydrure de propylène....... $C^4H^4(C^2H^4)$ ou C^6H^8.

J'ai vérifié la réalité de toute cette chaîne de transformations, par des expériences directes. Je me suis même assuré qu'il suffit de traiter directement l'éther cyanhydrique ordinaire, dérivé de l'alcool, par l'acide iodhydrique pour le changer entièrement, et dans une seule expérience, en hydrure de propylène :

$$C^4H^4(C^2HAz) + 3H^2 = C^4H^4(C^2H^4) + AzH^3.$$

J'ai préparé plusieurs litres d'hydrure de propylène par ce procédé.

Ajoutons que cette réaction est précisément la même qui transforme directement l'acide cyanhydrique... C^2HAz en...................................... C^2H^4, dans des conditions spéciales et que j'exposerai plus loin.

On voit avec quelle netteté la nouvelle méthode permet de résoudre les problèmes réputés jusqu'ici les plus difficiles, tels que :

Le changement d'un acide dans l'alcool qui renferme la même proportion de carbone.

Ou bien encore :

Le changement d'un carbure d'hydrogène dans son homologue supérieur.

2. Les *acides bibasiques*, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, traités par l'acide iodhydrique, éprouvent deux transformations successives.

1° Ils sont changés d'abord en *acides monobasiques :*

$$C^{2n}H^{2n-2}O^8 + 3H^2 = C^{2n}H^{2n}O^4 + 2H^2O^2.$$

J'ai réalisé ce changement sur l'acide succinique, en le chauffant à 270 degrés avec vingt fois son poids d'acide iodhydrique saturé. J'ai obtenu une grande quantité d'acide butyrique parfaitement pur :

$$C^8H^6O^8 + 3H^2 = C^8H^8O^4 + 2H^2O^2.$$

La pureté de cet acide a été reconnue par l'analyse complète du butyrate de chaux. Il s'était produit en même temps une certaine proportion d'hydrure de butylène, par une réaction plus avancée.

2° Sous l'influence d'un grand excès d'hydracide, les acides bibasiques sont changés en *hydrures*, comme les acides monobasiques. Ainsi, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, a fourni, dans mes expériences, l'hydrure de butylène, C^8H^{10}.

Or, l'acide succinique est un dérivé régulier de l'hydrure d'éthylène et de l'éthylène, par l'intermédiaire du glycol dicyanhydrique :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + Cl^2 = C^4H^4Cl^2 = \underbrace{C^4H^2(HCl)(HCl)}_{\text{Glycol dichlorhydrique.}}$$

$$\underbrace{C^4H^2(HCl)(HCl)}_{\text{Glycol dichlorhydrique.}} + 2C^2KAz = \underbrace{C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz)}_{\text{Glycol dicyanhydrique.}} + 2KCl.$$

$$\underbrace{C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz)}_{\text{Glycol dicyanhydrique.}} + 4H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2(C^2H^2O^4)(C^2H^2O^4)}_{\text{Acide succinique.}} + 2AzH^3.$$

On voit donc que l'éthylène, C^4H^4, et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, peuvent être changés méthodiquement en hydrure de butylène :

$$\left.\begin{matrix}\underbrace{C^4H^2(H^2)(H^2)}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} \\ \underbrace{C^4H^2(H^2)(-)}_{\text{Éthylène.}}\end{matrix}\right\} \quad \underbrace{C^4H^2(C^2H^4)(C^2H^4)}_{\text{Hydrure de butylène.}}$$

Voilà une méthode pour opérer la transformation régulière des carbures

$$C^{2n}H^{2n} \quad \text{et} \quad C^{2n}H^{2n+2}$$

en carbures

$$C^{2n+4}H^{2n+6},$$

c'est-à-dire pour passer d'un carbure à un homologue plus élevé de deux degrés dans l'échelle.

Mais le succès de cette méthode exige que l'acide bibasique mis en expérience soit suffisamment stable pour atteindre, sans se décomposer spontanément, la température à laquelle il peut être attaqué par l'hydracide. L'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, par exemple, ne remplit pas cette condition; aussi n'a-t-il fourni que de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. L'acide malonique, $C^6H^4O^8$, ne la remplit pas non plus, étant dédoublé d'abord en acides carbonique et acétique : aussi a-t-il fourni seulement de l'hydrure d'éthylène, carbure dérivé de l'acide acétique.

J'ai réussi pourtant à changer l'acide oxalique lui-même, $C^4H^2O^8$, en hydrure d'éthylène, C^4H^6; mais c'est par l'intermédiaire d'un dérivé ammoniacal, le nitrile oxalique, C^4Az^2; j'exposerai cette transformation dans la troisième Partie, relative aux corps azotés : elle achève de généraliser la méthode.

Observons que l'acide carbonique résiste à l'hydracide, au moins jusqu'à 300 degrés. Vers le rouge, il peut fournir de l'oxyde de carbone, mais point de carbure d'hydrogène.

Le sulfure de carbone est plus facile à réduire : le gaz iodhydrique le transforme en formène vers le rouge sombre [1]:

$$C^2S^4 + 4H^2 = C^2H^4 + 2H^2S^2.$$

3. *Acides à fonction mixte.* — La réaction de ces acides sur l'acide iodhydrique se ramène à celle des acides à fonction simple. On sait en effet, par les expériences de

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 142.

M. Lautemann, que les acides à fonction mixte, c'est-à-dire les corps qui participent à la fois des propriétés des alcools et de celles des acides proprement dits, sont désoxydés partiellement par l'acide iodhydrique, privés du caractère alcoolique et ramenés à l'état d'acides proprement dits. Tel est l'acide lactique :

$$C^6H^4(H^2O^2)O^4 + 2HI = C^6H^6O^4 + H^2O^2 + I^2.$$

Cette réaction a lieu au-dessous de 120 à 150 degrés. Mais jusqu'ici personne ne paraissait avoir soupçonné que l'action réductrice de l'acide iodhydrique pût s'étendre plus loin : c'est cependant ce que je viens d'établir.

L'acide lactique est ainsi changé définitivement en hydrure de propylène :

$$C^6H^4(H^2O^2)O^4 + 8HI = C^6H^8 + 3H^2O^2 + 4I.$$

VI. — *Alcalis.*

Pour compléter l'exposition des résultats relatifs à la série grasse, je citerai la transformation extrêmement nette des alcalis éthyliques en carbures forméniques; par exemple, celle de la méthylamine, C^2H^5Az, en formène, C^2H^4 :

$$\underbrace{C^2H^2(AzH^3)}_{\text{Méthylamine.}} + H^2 = \underbrace{C^2H^2(H^2)}_{\text{Formène.}} + AzH^3,$$

la transformation de l'éthylamine, C^4H^7Az, en hydrure d'éthylène, C^4H^6 :

$$\underbrace{C^6H^4(AzH^3)}_{\text{Éthylamine.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^4(H^2)}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + AzH^3,$$

etc. J'ai réalisé, par expérience, les métamorphoses précédentes.

C'est donc là une nouvelle méthode générale pour dédoubler les alcalis organiques et pour régénérer à la fois l'ammoniaque et le carbure générateur.

Les résultats que je viens de signaler concernent surtout la série des corps gras, c'est-à-dire la série des composés saturés, incapables de s'unir par addition directe avec l'hydrogène, le chlore, etc. Mais cette limite n'arrête pas les applications de la méthode universelle de réduction que j'ai découverte. Loin de là : dans l'étude des autres séries, les résultats sont même plus variés, parce que l'on observe à la fois la substitution directe de l'hydrogène à l'oxygène, au chlore et aux autres éléments analogues, et la fixation ultérieure ou simultanée dudit hydrogène sur le composé organique, pour transformer ce dernier par degrés successifs en un carbure saturé.

Exposons les résultats observés, en commençant par la série aromatique.

DEUXIÈME PARTIE.

SÉRIE AROMATIQUE.

Je désigne sous le nom de *série aromatique* la benzine, ses dérivés chlorés et autres, le phénol, l'aniline, les carbures homologues de la benzine et leurs dérivés, tels que l'acide benzoïque, l'essence d'amandes amères, les acides phtaliques, etc. J'ai étudié la réaction de l'acide iodhydrique sur toutes ces substances.

A. — *Famille benzénique.*

Je comprends par là la benzine, le phénol, l'aniline, ainsi que leurs dérivés chlorés, sulfuriques et autres, renfermant tous 12 équivalents de carbone.

I. — *Benzine,* $C^{12}H^{6}$.

La benzine est, comme on sait, la clef de voûte de l'édifice aromatique. Aussi ai-je étudié l'action de l'acide iodhydrique sur ce carbure avec un soin particulier. Cinq

systèmes de conditions peuvent être observés dans cette réaction :

1° L'hydracide possède une densité égale à 2,0; il est employé à 280 degrés; son poids est égal à 80 ou 100 fois celui de la benzine, et de plus l'action est prolongée pendant vingt-quatre heures au moins.

2° Dans les mêmes conditions de densité et de température, le poids de l'hydracide ne dépasse pas 20 ou 30 fois celui de la benzine.

3° L'hydracide possède une densité inférieure à 1,7;

4° L'hydracide, quelle qu'en soit la densité, est employé à une température moindre que 250 degrés.

5° On opère à 280 degrés, avec 30 ou 40 parties d'un hydracide au maximum de densité.

1° *Réaction d'un excès d'hydracide* (1). — La benzine, chauffée à 280 degrés, pendant vingt-quatre heures, avec 80 parties d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide iodhydrique, se change à peu près entièrement en hydrure d'hexylène, en fixant quatre fois son volume d'hydrogène :

$$C^{12}H^{6} + 4H^{2} = C^{12}H^{14},$$

c'est-à-dire

$$C^{12}H^{6} + 8HI = C^{12}H^{14} + 4I^{2}.$$

Le nouveau carbure est un corps unique et défini; il bout à 69 degrés, comme l'hydrure d'hexylène extrait des pétroles; il est de même inaltérable par le brome froid; par l'acide sulfurique ordinaire ou fumant, même tiède; par l'acide nitrique fumant; par le mélange de ces deux acides.

Cette expérience établit un passage direct entre la série aromatique et la série grasse.

2° *Action d'une quantité insuffisante d'hydracide.* — Les résultats les plus nets s'observent lorsque le poids

---

(1) *Voir* les détails expérimentaux (*Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. IX, p. 17; 1868).

de l'hydracide s'élève seulement à 20 fois le poids de la benzine : on doit prolonger la réaction pendant vingt-quatre heures au moins et à 280 degrés.

Dans cette circonstance, il se forme une matière charbonneuse, et une quantité considérable de gaz prend naissance. Suivant la durée et la température de la réaction, la benzine peut être complétement détruite, ou subsister en partie avec sa composition et ses propriétés normales. Dans tous les cas, la portion détruite donne naissance à de l'hydrure de propylène, C^6H^8, et à du charbon, d'après l'équation suivante, vérifiée par la pesée rigoureuse de tous les corps qui y figurent :

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + 3\,HI = \underbrace{C^6H^8}_{\text{Hydrure de propylène.}} + 3\,C^2 + H + I^3.$$

La réaction théorique est la suivante :

$$C^{12}H^6 + H^2 = C^6H^8 + 3\,C^2.$$

Elle dégage 40000 calories environ ; soit 20000 pour H, au lieu de 7000 dégagées dans la formation de l'hydrure d'hexylène (*voir* p. 467).

3° et 4° Si l'on opère avec un acide plus étendu, dont la densité s'abaisse à 1,7, par exemple, ou bien à une température inférieure à 250 degrés, même avec un acide au maximum de densité, toute réaction notable cesse de se manifester.

5° Au contraire, si l'on augmente notablement la proportion d'hydracide, par exemple si l'on opère à 280 degrés avec 1 partie de benzine et 30 ou 40 parties d'hydracide au maximum de densité, on obtient encore du charbon et de l'hydrure de propylène ; mais on voit apparaître l'hydrure d'hexylène et simultanément certains carbures condensés, peu volatils, fort altérables par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique et par le brome. Ces carbures offrent des caractères analogues aux polymères de l'amylène ou de l'hexylène, lesquels se forment, comme on sait, au contact desdits

carbures et de l'acide sulfurique. Ils représentent évidemment une réduction incomplète, avec formation d'un carbure éthylénique, tel que l'hexylène, $C^{12}H^{12}$; lequel s'est changé aussitôt en polymères, sous les influences modificatrices de l'hydracide et de l'iode libre, au contact desquels il se produit d'abord [1].

La formation des carbures condensés et celle de l'hydrure d'hexylène sont faciles à comprendre. Celle de l'hydrure de propylène est plus obscure en théorie, quoique très-nette en fait : elle montre cependant que, dans une réaction incomplète, les 3 molécules d'acétylène, dont la benzine dérive,

$$3\,C^4H^2 = C^{12}H^6,$$

se détruisent chacune par moitié, en se séparant en carbone et résidu méthylique :

$$C^4H^2 = C^2 + (C^2H^2).$$

Une moitié du carbone se dépose en effet sous la forme charbonneuse; tandis que les trois autres résidus se réunissent sous la forme d'un carbure unique, l'hydrure de propylène, C^6H^8, dérivé de 3 molécules de formène, C^2H^4,

$$C^6H^8 = C^2H^2(C^2H^2[C^2H^4]).$$

Dans tous les cas, le carbone ne semble pas se produire du premier coup; mais il représente probablement le terme ultime d'une série de condensations moléculaires, attestées par la formation des carbures polymères que j'ai signalés tout à l'heure [2].

La séparation du résidu acétylénique en deux portions distinctes, qui s'observe dans ces expériences, est comparable à la réaction qui transforme le styrolène, $C^{12}H^4(C^4H^4)$,

---

(1) Sur l'influence modificatrice que l'iode exerce à l'égard des carbures d'hydrogène, *voir* mes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 170 et 235).

(2) *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 475.

par oxydation, en acides carbonique et benzoïque :

$$C^{12}H^4(C^2H^2O^4) + C^2O^4.$$

J'ai également observé toute une série des transformations pyrogénées analogues ([1]); telle est, par exemple, celle qui change le styrolène, $C^{12}H^4(C^4H^4)$, en toluène, $C^{12}H^4(C^2H^4)$.

II. — *Dérivés chlorés de la benzine.*

Les dérivés chlorés de la benzine échangent leur chlore contre de l'hydrogène, sous l'influence de l'acide iodhydrique, et au même titre que les dérivés de l'éthylène et des carbures homologues. Cette réduction peut être effectuée dans deux conditions distinctes, savoir : en présence d'un grand excès d'hydracide, ou bien en présence d'une quantité insuffisante. Je me suis attaché surtout à l'étude de cette dernière condition, afin de reproduire la benzine au moyen de ses dérivés chlorés. Ce fait étant démontré, il est évident que l'influence d'un excès d'hydracide se bornera à changer ladite benzine en hydrure d'hexylène.

1. *Benzine monochlorée*, $C^{12}H^5Cl$. — Ce composé, chauffé à 280 degrés avec 10 fois son poids d'acide iodhydrique, a reproduit une grande quantité de benzine :

$$C^{12}H^5Cl + 2HI = C^{12}H^6 + HCl + I^2.$$

Une portion de la benzine s'est altérée, comme dans la réaction directe de ce carbure sur une quantité d'hydracide insuffisante, c'est-à-dire avec production d'un peu de charbon et d'un mélange d'hydrogène et d'hydrure de propylène. La même observation s'applique aux réactions suivantes.

2. *La benzine perchlorée*, $C^{12}Cl^6$, a reproduit la benzine, sous l'influence d'une quantité d'hydracide insuffi-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 186.

sante :

$$C^{12}Cl^6 + 12HI = C^{12}H^6 + 6HCl + 6I^2.$$

En présence de 100 parties d'hydracide, la benzine perchlorée se change entièrement en hydrure d'hexylène, comme la benzine elle-même :

$$C^{12}Cl^6 + 20HI = C^{12}H^{14} + 6HCl + 10I^2.$$

Le chlorure de Julin, préparé au moyen du chloroforme, se comporte exactement comme la benzine perchlorée et reproduit, d'une part, de la benzine en nature, et d'autre part, de l'hydrure d'hexylène, suivant les proportions employées. C'est une nouvelle preuve de l'identité du chlorure de Julin et de la benzine perchlorée.

3. *Chlorure de benzine*, $C^{12}H^6Cl^6$. — J'ai également reproduit la benzine avec le chlorure de Mitscherlich, en opérant avec une proportion insuffisante d'hydracide.

Cette régénération mérite quelque attention. Il semblerait, à première vue, que le chlorure de benzine devrait reproduire non la benzine, mais un hydrure de formule correspondante, $C^{12}H^6(H^6)$, identique ou isomère avec l'hexylène. C'est en effet ainsi que se comporte le chlorure d'éthylène, $C^4H^4Cl^2$, transformable par l'acide iodhydrique en hydrure d'éthylène, $C^4H^4(H^2)$. Le chlorure de benzine se comporte autrement, puisqu'il régénère la benzine, comme s'il perdait d'abord son chlore sans substitution. Cependant je pense que la réaction s'explique autrement et sans qu'il soit permis de conclure que le chlorure de benzine possède une constitution essentiellement différente du chlorure d'éthylène. En effet, tout se comprend si l'on admet que le chlorure de benzine est d'abord dédoublé, par la chaleur et dans les conditions de l'expérience, en benzine trichlorée et acide chlorhydrique,

$$C^{12}H^6Cl^6 = C^{12}H^3Cl^3 + 3HCl,$$

avant d'être attaqué par l'acide iodhydrique. La réaction

de l'hydracide s'exerce seulement sur la benzine trichlorée ; et elle donne lieu au produit normal de la substitution du chlore par l'hydrogène dans ce composé, c'est-à-dire à la benzine.

III. — *Phénol*, $C^{12}H^6O^2$.

Le phénol et l'acide iodhydrique développent plusieurs réactions différentes, suivant les proportions relatives des deux corps.

1° En présence d'une quantité insuffisante (10 parties) d'hydracide, on reproduit une certaine quantité de benzine :

$$C^{12}H^6O^2 + 2HI = C^{12}H^6 + H^2O^2 + I^2.$$

Du charbon et de l'hydrure de propylène prennent naissance simultanément.

2° Si l'on augmente un peu la proportion de l'hydracide, le phénol se réduit à peu près complétement en charbon et hydrure de propylène, comme la benzine elle-même. D'après la pesée des produits de cette réaction, elle a eu lieu en vertu de l'équation suivante :

$$C^{12}H^6O^2 + 8HI = C^6H^8 + 2H^2 + 3C^2 + 4I^2 + H^2O^2.$$

Mais la proportion d'hydrogène libre doit varier avec les conditions de l'expérience.

3° Si l'on augmente encore la proportion d'hydracide on voit apparaître l'hydrure d'hexylène, précisément comme avec la benzine.

IV. — *Aniline*, $C^{12}H^7Az$.

L'aniline, $C^{12}H^7Az$, reproduit la benzine, à 275 degrés, et sous l'influence de 20 parties d'acide iodhydrique :

$$C^{12}H^7Az + H^2 = C^{12}H^6 + AzH^3.$$

V. — *Acide benzinosulfurique*, $C^{12}H^6S^2O^6$.

Le benzinosulfate de potasse reproduit à 275 degrés la benzine, avec formation d'hydrogène sulfuré :

$$C^{12}H^6S^2O^6 + 4H^2 = C^{12}H^6 + 2H^2O^2 + H^2S^2.$$

Avec un excès d'hydracide, on obtient l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$.

B. — *Famille toluénique.*

J'ai étudié la réaction de l'acide iodhydrique sur les corps suivants : toluène, acide benzoïque, aldéhyde benzoïque, toluidine et ses isomères, tous corps renfermant 14 équivalents de carbone.

I. — *Toluène*, $C^{14}H^{8}$.

Le toluène ou méthylbenzine, c'est-à-dire le premier homologue de la benzine, se comporte comme elle sous l'influence de l'acide iodhydrique.

1° *Action d'un excès d'hydracide.* — Chauffé avec 80 parties d'une solution saturée d'acide iodhydrique, à 280 degrés, le toluène se change entièrement en un carbure saturé d'hydrogène, l'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$;

$$\underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}} + 4H^{2} = \underbrace{C^{14}H^{16}}_{\text{Hydrure d'heptylène.}}.$$

c'est un liquide bouillant entre 94 et 96 degrés, et semblable, par ses propriétés physiques et chimiques, au carbure des pétroles.

2° *Action d'une quantité d'hydracide insuffisante.* — Les phénomènes sont analogues à ceux que l'on observe avec la benzine. On obtient un résultat très-net, en opérant avec 20 parties de la solution d'hydracide et 1 partie de toluène : le toluène se résout en hydrure de propylène et en matière charbonneuse, sans qu'il se forme aucune substance liquide. La décomposition a eu lieu en vertu de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}} + 2HI = \underbrace{C^{6}H^{8}}_{\text{Hydrure de propylène.}} + 4C^{2} + H^{2} + I^{2},$$

établie par la pesée des quatre substances qui figurent dans

le second membre. Il ne se forme pas la plus légère trace de benzine dans cette décomposition, même en l'arrêtant avant qu'elle soit devenue complète.

J'attache quelque importance à la constatation de ce dernier résultat, attendu que l'éthylbenzine, le styrolène et d'autres carbures encore reproduisent de la benzine sous l'influence ménagée de l'acide iodhydrique, comme il sera dit dans la quatrième Partie. J'ai observé que cette propriété appartient en général aux dérivés éthylés, acétylés et autres de la benzine. Au contraire, elle n'appartient point aux dérivés méthylés du même carbure, comme il résulte de mes expériences sur le toluène, le xylène, le cumolène et le cymène. C'est là un résultat très-essentiel dans les études relatives à la constitution et à la théorie des carbures d'hydrogène.

La transformation du toluène en hydrure de propylène et charbon n'est pas moins remarquable; elle se rattache évidemment à la destruction du noyau fondamental, commun à la benzine et au toluène, et s'explique par des considérations semblables à celles qui ont été exposées en parlant de la benzine.

II. — *Acide benzoïque*, $C^{14}H^6O^4$.

L'acide benzoïque est, comme on sait, le produit normal de l'oxydation du toluène :

Toluène............	$C^{14}H^6(H^2)$
Acide benzoïque.....	$C^{14}H^6(O^4)$

Réciproquement, il doit fournir par hydrogénation, soit le toluène, soit le produit de la saturation du toluène par l'hydrogène, c'est-à-dire l'hydrure d'heptylène.

1° *Action d'un excès d'hydracide.* — 1 partie d'acide benzoïque, chauffée à 280 degrés avec 80 parties d'hydracide, a fourni un mélange d'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$, et d'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$.

L'hydrure d'heptylène est le produit normal de l'hydrogénation de l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + 7H^2 + \underbrace{C^{14}H^{16}}_{\text{Hydrure d'heptylène.}} + 2H^2O^2.$$

Quant à l'hydrure d'hexylène, il dérive de la benzine, formée préalablement dans la décomposition spontanée d'une partie de l'acide benzoïque, comme il sera dit tout à l'heure :

$$\begin{cases} C^{14}H^6O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^6, \\ C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14}. \end{cases}$$

2° *Action d'une quantité d'hydracide insuffisante.* — L'acide benzoïque, chauffé à 280 degrés avec 20 parties d'hydracide, se décompose avec formation de toluène, $C^{14}H^8$:

$$C^{14}H^6O^4 + 3H^2 = C^{14}H^8 + 2H^2O^2,$$

et de benzine, $C^{12}H^6$. Cette dernière est engendrée par la décomposition spontanée d'une partie de l'acide benzoïque.

III. — *Aldéhyde benzoïque*, $C^{14}H^6O^2$.

Je me suis borné à étudier la réaction de 20 parties d'une solution saturée d'hydracide, à 280 degrés, sur 1 partie d'essence d'amandes amères. Il s'est formé des carbures liquides, une assez faible quantité de gaz, et une proportion notable de matière charbonneuse. Les liquides ont été soumis à une double série de distillations fractionnées. Ils étaient constitués principalement par du toluène, bouillant à 110 degrés, et qui présentait la composition et les propriétés connues de ce carbure.

Le toluène dérive de l'hydrogénation directe de l'aldéhyde benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + 2H^2 = \underbrace{C^{14}H^8}_{\text{Toluène.}} + H^2O^2.$$

On observe en outre une petite quantité de benzine et de carbures plus élevés, analogues ou identiques au xylène, $C^{16}H^{10}$: résultat semblable à ceux que j'ai reconnus avec l'aldéhyde ordinaire et l'acétone (p. 477 et 478).

IV. — *Toluidine et isomères*, $C^{14}H^9Az$.

1. Une partie de toluidine cristallisée, chauffée vers 270 degrés, pendant seize heures, avec 60 à 80 parties d'acide iodhydrique, éprouve une hydrogénation complète et se change en hydrure d'heptylène et ammoniaque :

$$C^{14}H^9Az + 5H^2 = C^{14}H^{16} + AzH^3.$$

Avec 20 parties d'hydracide, et à 250 degrés, on régénère le toluène,

$$C^{14}H^9Az + H^2 = C^{14}H^8 + AzH^3.$$

Ce toluène ne renferme pas trace de benzine.

2. La *pseudotoluidine* de M. Rosenstiehl reproduit également du toluène, dans les mêmes conditions; mais ce carbure est mêlé avec une petite quantité de benzine et d'un carbure complémentaire à point d'ébullition élevé; ce qui indique une constitution différente.

On sait que la toluidine et la pseudotoluidine se produisent simultanément lorsqu'on change le toluène du goudron de houille en nitrotoluène, puis en alcali. J'ai vérifié que le toluène régénéré, soit de la toluidine, soit de la pseudotoluidine, a la propriété de reproduire les deux alcalis simultanément, dans les mêmes circonstances et précisément comme le toluène du goudron de houille : il résulte de cette observation que l'isomérie des deux alcalis ne correspond pas à celle de deux carbures distincts, mais qu'elle prend naissance dans le cours des réactions [1]. C'est une application très-intéressante de la méthode uni-

---

[1] *Voir* pour plus de détails le *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 381; ainsi que les travaux remarquables de M. Rosenstiehl dans le même recueil.

verselle de réduction à l'étude de la constitution des substances organiques.

3. La *benzylamine*, troisième alcali isomérique, laquelle dérive immédiatement de l'alcool benzylique, est aussi transformée par l'acide iodhydrique. A 280 degrés et avec 20 parties d'hydracide, la benzylamine a fourni du toluène, mêlé avec une petite quantité de benzine et d'un carbure complémentaire peu volatil.

4. La *dibenzylamine*, $\left.\begin{matrix} C^{14}H^6 \\ C^{14}H^6 \end{matrix}\right\}(AzH^3)$, ou plus exactement son chlorhydrate a reproduit également du toluène, dans les mêmes conditions.

5. La *tribenzylamine*, $(C^{14}H^6)^3AzH^3$, s'est comportée exactement de même que la benzylamine.

Le toluène des diverses benzylamines, changé en nitrotoluène, puis en alcali, a reproduit, comme toujours, un mélange de toluidine et de pseudotoluidine.

6. La *méthylaniline*, quatrième alcali isomère avec la toluidine et la benzylamine, se comporte tout autrement; car elle se dédouble, sous l'influence de 20 parties d'hydracide, en benzine, formène et ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^4 \\ C^{12}H^2 \end{matrix}\right\}(AzH^3) + 2H^2 = C^{12}H^6 + C^2H^4 + AzH^3.$$

Avec 80 parties d'hydracide, la méthylaniline se dépose en ammoniaque, formène et hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$.

La formation simultanée de deux carbures, formène et benzine, ou formène et hydrure d'hexylène, est une conséquence de la constitution complexe de la méthylaniline.

En résumé, le toluène est le produit normal de la saturation de toute la série toluénique par l'hydrogène.

C. — *Autres carbures homologues de la benzine.*

1. Le *cumolène*, $C^{18}H^{12}$, du goudron de houille, bouil-

lant vers 166 degrés, a été chauffé avec 80 parties d'hydracide à 280 degrés : il s'est changé en hydrure de nonylène :

$$C^{18}H^{12} + 4H^2 = C^{18}H^{20}.$$

Avec 20 parties d'hydracide, il se forme de l'hydrure de propylène, du charbon, etc.

2. Le *xylène*, $C^{16}H^{10}$, du goudron de houille, bouillant à 139 degrés, se comporte d'une manière analogue.

3. Enfin le *cymène*, $C^{20}H^{14}$, du goudron de houille, bouillant vers 180 degrés ([1]), se transforme en hydrure de décylène :

$$C^{20}H^{14} + 4H^2 = C^{20}H^{22},$$

sous l'influence de 80 parties d'hydracide, à 280 degrés.

On trouvera dans la quatrième Partie le résultat des expériences faites sur le styrolène, l'éthylbenzine, etc., autres carbures de la série aromatique.

J'ai encore expérimenté les acides phtalique et téréphtalique, $C^{16}H^6O^8$, corps isomères.

4. L'*acide phtalique* (dérivé de la naphtaline), traité à 280 degrés par 80 parties d'hydracide, a fourni une certaine quantité d'hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$,

$$C^{16}H^6O^8 + 10H^2 = C^{16}H^{18} + 4H^2O^2,$$

mélangé avec une proportion prédominante d'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$: ce dernier correspond à une décomposition spontanée préalable de l'acide phtalique :

$$C^{16}H^6O^8 + 6H^2 = C^{14}H^{16} + C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

5. L'*acide téréphtalique* (dérivé du xylène) a fourni seulement de l'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$.

Les présentes expériences établissent un passage direct entre les carbures benzéniques, générateurs de la série aro-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 199.

matique, et les carbures saturés, générateurs de la série grasse. Nous avons vu, en effet, comment on peut changer entièrement :

La benzine	$C^{12}H^{6}$	en hydrure d'hexylène	$C^{12}H^{14}$,
Le toluène	$C^{14}H^{8}$	en hydrure d'heptylène	$C^{14}H^{16}$,
Le cumolène	$C^{18}H^{12}$	en hydrure de nonylène	$C^{18}H^{20}$,
Le cymène	$C^{20}H^{14}$	en hydrure de décylène	$C^{20}H^{22}$.

TROISIÈME PARTIE.

CORPS AZOTÉS.

J'ai étudié l'application de la méthode aux classes suivantes de corps azotés :

I. Alcalis;

II. Amides;

III. Composés cyaniques;

IV. Corps azotés complexes, tels que l'indigotine et l'albumine, lesquels peuvent être assimilés aux amides.

Dans tous les cas, l'ammoniaque est régénérée, tandis qu'il se forme des carbures d'hydrogène.

Je n'ai pas jugé nécessaire d'expérimenter sur les autres corps azotés, c'est-à-dire sur les corps qui dérivent de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux, non plus que sur les corps obtenus dans la réaction de l'acide nitreux sur les alcalis et les amides; je n'ai pas cru, dis-je, ces expériences nécessaires, parce que l'acide iodhydrique commence par changer tous ces corps soit en alcalis, soit en composés exempts d'azote, c'est-à-dire en composés sur lesquels son action ultérieure s'exercera suivant les modes généraux décrits dans mon travail.

On voit que la méthode conserve, à l'égard des corps azotés, le même caractère de généralité que j'ai démontré à l'égard des corps oxygénés, chlorurés, etc. Entrons dans les détails.

I. — *Alcalis.*

J'ai étudié la réduction de la méthylamine, de l'éthylamine, de l'aniline, des toluidines et benzylamines, de la méthylaniline, de l'éthylaniline, de l'amylaniline. J'ai constaté d'ailleurs, dans des essais préalables, que l'ammoniaque, ou plus exactement l'iodhydrate d'ammoniaque, n'est pas attaqué sensiblement par l'acide iodhydrique à 280 degrés.

1. *Méthylamine,* C^2H^5Az.

Elle est dédoublée par l'acide iodhydrique, à 275 degrés, en formène et ammoniaque, par suite d'une simple fixation d'hydrogéne :

$$C^2H^5Az + H^2 = C^2H^4 + AzH^3.$$

Le volume du formène obtenu indique une réaction totale.

2. *Éthylamine,* C^4H^7Az.

J'ai observé qu'elle se dédouble entièrement en hydrure d'éthylène et ammoniaque :

$$C^4H^7Az + H^2 = C^4H^6 + AzH^3.$$

3. *Aniline,* $C^{12}H^7Az$.

Chauffée avec 20 parties d'hydracide, elle régénère la benzine et l'ammoniaque :

$$C^{12}H^7Az + H^2 = C^{12}H^6 + AzH^3.$$

4. *Toluidine* et *isomères,* $C^{14}H^9Az$.

On a vu plus haut que la toluidine, la pseudotoluidine et la benzylamine, tous alcalis primaires dérivés du toluène suivant des cycles de réactions différentes, reproduisent, sous l'influence ménagée de l'acide iodhydrique et vers 250 degrés, le toluène générateur :

$$C^{14}H^9Az + H^2 = C^{14}H^8 + AzH^3.$$

Avec 80 parties d'hydracide et vers 280 degrés, on reproduit l'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$:

$$C^{14}H^{9}Az + 5H^{2} = C^{14}H^{16} + AzH^{3}.$$

Les alcalis secondaires, métamériques avec ceux qui dérivent directement des carbures, se comportent tout autrement, comme on va le montrer.

5. *Méthylaniline*, $C^{14}H^{9}Az$ ou $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{7}Az)$.

La méthylaniline, chauffée avec 80 parties d'acide iodhydrique, s'est dédoublée en ammoniaque, formène et hydrure d'hexylène :

$$C^{2}H^{2}(C^{12}H^{7}Az) + 6H^{2} = C^{2}H^{4} + C^{12}H^{14} + AzH^{3}.$$

La production du formène libre est caractéristique.

Avec 20 parties d'hydracide, on a obtenu de la benzine, du formène et de l'ammoniaque :

$$C^{2}H^{2}(C^{12}H^{7}Az) + H^{2} = C^{12}H^{6} + C^{2}H^{4} + AzH^{3}.$$

6. *Éthylaniline*, $C^{16}H^{11}Az$ ou $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{7}Az)$.

L'éthylaniline, chauffée avec 80 parties d'hydracide à 275 degrés, s'est dédoublée en ammoniaque, hydrure d'éthylène et hydrure d'hexylène :

$$C^{4}H^{4}(C^{12}H^{7}Az) + 6H^{2} = C^{4}H^{6} + C^{12}H^{14} + AzH^{3}.$$

7. *Amylaniline*, $C^{22}H^{17}Az$ ou $C^{10}H^{10}(C^{12}H^{7}Az)$.

L'amylaniline se dédouble, dans les mêmes conditions, en ammoniaque, hydrure d'amylène et hydrure d'hexylène :

$$C^{10}H^{10}(C^{12}H^{7}Az) + 6H^{2} = C^{10}H^{12} + C^{12}H^{14} + AzH^{3}.$$

8. Rappelons encore les expériences signalées plus haut sur la régénération du toluène avec la benzylamine, alcali primaire (p. 495) :

$$(C^{14}H^{6})(AzH^{3}) + H^{2} = C^{14}H^{8} + AzH^{3};$$

avec la dibenzylamine, alcali secondaire :

$$(C^{14}H^6)^2(AzH^3) + 2H^2 = 2C^{14}H^8 + AzH^3,$$

enfin avec la tribenzylamine, alcali tertiaire :

$$(C^{14}H^6)^3(AzH^3) + 3H^2 = 3C^{14}H^8 + AzH^3.$$

Il résulte de ces expériences que l'acide iodhydrique dédouble régulièrement les alcalis organiques, en reproduisant l'ammoniaque et les carbures d'hydrogène qui correspondent aux alcools générateurs. Cette réaction s'applique également aux alcalis primaires, aux alcalis secondaires, aux alcalis tertiaires, etc.

La constitution des alcalis organiques des diverses classes peut donc être établie par la nouvelle méthode. Une telle méthode est d'autant plus précieuse qu'elle opère uniquement par hydrogénation, sans donner lieu aux réactions et complications secondaires qui rendent si incertain l'emploi des méthodes d'oxydation. En raison de cette circonstance, la nouvelle méthode me paraît appelée à rendre les plus grands services dans l'étude des alcalis organiques, soit artificiels, soit naturels.

II. — *Amides.*

L'application de la méthode au dédoublement des amides se présente d'elle-même. J'en ai établi l'efficacité par deux expériences, l'une sur un amide normal, l'autre sur un nitrile; les essais sur les composés cyaniques achèvent de la généraliser.

1. *Acétamide*, $C^4H^5AzO^2$.

1 partie d'acétamide et 40 parties d'hydracide, à 280 degrés, ont fourni de l'hydrure d'éthylène et de l'ammoniaque :

$$C^4H^5AzO^2 + 3H^2 = C^4H^6 + AzH^3 + H^2O^2;$$

mais cette réaction n'est pas directe, elle est précédée par la transformation bien connue de l'acétamide en acide acé-

tique :

$$C^4H^5AzO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzH^3.$$

C'est sur l'acide acétique que s'exerce ensuite la réaction de l'hydracide, conformément à ce qui a été dit, à la page 478 :

$$C^4H^4O^4 + 3H^2 = C^4H^6 + 2H^2O^2.$$

2. *Propionitrile* ou *éther cyanhydrique*, C^6H^5Az.

1 partie de ce corps et 40 parties d'hydracide, à 280 degrés, donnent lieu à la formation de l'hydrure de propylène et de l'ammoniaque :

$$C^6H^5Az + 3H^2 = C^6H^8 + AzH^3.$$

Cette formation est précédée par celle de l'acide propionique, conformément à une réaction connue de l'éther cyanhydrique :

$$C^6H^5Az + 2H^2O^2 = C^6H^6O^4 + AzH^3;$$

puis l'acide propionique se change en hydrure de propylène :

$$C^6H^6O^4 + 3H^2 = C^6H^8 + 2H^2O^2.$$

III. — *Composés cyaniques.*

On sait que les composés cyaniques peuvent être envisagés comme des amides; je viens d'appliquer ce point de vue à l'éther cyanhydrique. Cependant j'ai jugé utile de faire quelques expériences sur l'application de la méthode aux composés cyaniques proprement dits, et spécialement aux premiers termes de la série : acide cyanhydrique et cyanogène. La simplicité de ces premiers termes et leur étroite parenté avec les composés minéraux donnent à ces essais un intérêt tout particulier.

1. *Cyanogène*, C^4Az^2.

1° Le *cyanogène* gazeux, mis en présence d'un grand excès de l'hydracide en solution aqueuse saturée, puis

chauffé à 280 degrés, est transformé en hydrure d'éthylène et ammoniaque :

$$C^4Az^2 + 6H^2 = C^4H^6 + 2AzH^3.$$

C'est là une réaction très-nette et très-importante, à cause du passage direct qu'elle établit entre l'azoture de carbone ou cyanogène et les carbures d'hydrogène. La synthèse totale de l'hydrure d'éthylène par les éléments est la conséquence immédiate de celle du cyanogène, attendu que ce dernier dérive de l'acide cyanhydrique, lequel peut être formé par l'union successive et directe du carbone, de l'hydrogène et de l'azote libres [1].

Comme le cyanogène dérive aussi de l'oxalate d'ammoniaque, par la simple action d'une haute température :

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 - 4H^2O^2 = C^4Az^2,$$

c'est-à-dire qu'il joue le rôle du nitrile oxalique, on voit que l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, peut être aisément changé par voie indirecte en hydrure d'éthylène, C^4H^6, réaction qui n'avait pas pu être exécutée directement.

2° En opérant avec le cyanogène gazeux et l'hydracide gazeux, vers le rouge sombre, j'ai obtenu seulement du carbone graphitoïde et de l'azote. J'attribue ce mode de décomposition à la présence de l'iode. L'iode, en effet, chauffé vers le rouge sombre avec les carbures d'hydrogène et autres matières organiques, détermine en général leur destruction totale, avec production d'un charbon brillant et métallique. Il détermine cette réaction à une température bien plus basse que celle à laquelle elle commencerait à se produire sans l'intervention de l'iode.

3° Le *paracyanogène*, traité par l'acide iodhydrique dissous à 280 degrés, s'est comporté comme le cyanogène. Il n'a pas fourni de carbures liquides et condensés.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 162.

2. *Acide cyanhydrique*, C^2HAz.

J'ai opéré dans deux conditions distinctes, savoir avec le gaz iodhydrique et avec le même hydracide dissous. Dans mes expériences j'ai substitué à l'acide cyanhydrique, dont le maniement est pénible, le cyanure de potassium et le cyanure de mercure. Ce dernier est surtout précieux, en raison de son grand état de pureté.

1° *Acide iodhydrique dissous et cyanure de potassium.* — Le gaz obtenu était formé par volumes sensiblement égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

L'hydrogène dérive de l'hydracide seul; tandis que l'oxyde de carbone dérive de l'acide cyanhydrique et résulte de la décomposition préalable de l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniaque. On sait qu'une telle décomposition se produit dès la température ordinaire, sous l'influence des acides concentrés :

$$C^2HAz + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + AzH^3.$$

L'acide formique se détruit à son tour vers 200 degrés, sous l'influence de l'acide minéral, en eau et en oxyde de carbone :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2;$$

et cette dernière réaction a lieu bien avant la température à laquelle l'acide iodhydrique exerce sa puissante action réductrice.

En résumé, dans ce mode d'opérer, la réaction hydrogénante n'est pas exercée sur l'acide cyanhydrique, parce qu'il est détruit longtemps avant que la réduction puisse s'effectuer. Il est donc indispensable d'exclure la présence de l'eau, c'est-à-dire d'opérer avec l'acide iodhydrique gazeux.

2° *Acide iodhydrique gazeux et cyanûre de mercure.* — On renferme dans une très-petite ampoule scellée 50 à 60 milligrammes de cyanure de mercure, et l'on place

cette ampoule au fond d'un gros tube de verre, de 100 à 120 centimètres cubes, que l'on étrangle et que l'on remplit de gaz iodhydrique, par déplacement; on ferme alors ce tube à la lampe; puis on brise par agitation l'ampoule qui contient le cyanure de mercure.

A 280 degrés, je n'ai pas obtenu de carbure d'hydrogène. J'ai alors répété l'expérience à la température du rouge sombre. J'ai obtenu cette fois du gaz des marais :

$$C^2HAz + 3H^2 = C^2H^4 + AzH^3.$$

Voilà une nouvelle synthèse du gaz des marais; car l'acide cyanhydrique peut être formé directement par les réactions directes de l'hydrogène, du carbone et de l'azote libres [1].

C'est en même temps un procédé pour changer l'acide formique, $C^2H^2O^4$, en formène, C^2H^4. On a vu que la réaction n'a pas lieu directement avec l'acide iodhydrique, parce que l'acide formique se décompose avant la température de la réduction. Mais il suffit de changer d'abord l'acide formique en nitrile, c'est-à-dire en acide cyanhydrique, pour rendre la réaction possible, ainsi qu'on vient de le prouver.

La transformation de l'acide cyanhydrique en formène et celle du cyanogène en hydrure d'éthylène établissent donc un lien nouveau entre les composés minéraux et les composés organiques.

Les mêmes transformations s'appliquent aux éthers cyanhydriques ou nitriles, comme je l'ai démontré, et il en résulte une méthode générale pour remonter de proche en proche et par degrés successifs l'échelle de la synthèse. En effet, on vient de montrer que le nitrile de l'acide formique.................................. $C^2H^2O^4$, c'est-à-dire l'acide cyanhydrique, C^2HAz, produit le formène.................................. C^2H^4;

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e Série, t. XVIII, p. 162.

or celui-ci engendre l'alcool méthylique, $C^2H^2(H^2O^2)$, l'éther méthylcyanhydrique, $C^2H^2(C^2H^2Az)$, lequel engendre, à son tour, l'acide acétique.......... $C^4H^4O^4$, puis l'hydrure d'éthylène...................... C^4H^6; enfin ce dernier engendre l'alcool ordinaire, $C^4H^4(H^2O^2)$. La chaîne des réactions se prolonge toujours davantage, suivant les mêmes procédés. En effet, de l'alcool dérive l'éther cyanhydrique, $C^4H^4(C^2HAz)$, puis l'acide propionique.................................. $C^6H^6O^4$, puis l'hydrure de propylène.................. C^6H^8. J'ai démontré par expérience toutes ces formations.

La même chaîne de réactions peut être indéfiniment reproduite.

IV. — *Composés azotés complexes.*

Pour vérifier toute l'étendue des applications de la méthode, je l'ai essayée sur les principes azotés les plus complexes. J'ai pris comme exemples l'*indigotine*, type des matières colorantes azotées, et l'*albumine*, type des principes immédiats qui caractérisent les animaux.

1. *Indigotine*, $C^{16}H^5AzO^2$.

J'ai opéré sur l'indigotine cristallisée, obtenue par sublimation. On sait que ce principe n'est pas dédoublé par les acides ordinaires. Au contraire l'acide iodhydrique manifeste ici son efficacité universelle. En effet, l'indigotine, chauffée à 275 degrés avec 80 fois son poids de la solution saturée à froid d'hydracide, s'est détruite entièrement en se saturant d'hydrogène. Elle a fourni de l'ammoniaque et un mélange d'hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$, produit principal :

$$C^{16}H^5AzO^2 + 9H^2 = C^{16}H^{18} + AzH^3 + H^2O^2,$$

avec l'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$, et le formène, C^2H^4, accessoires :

$$C^{16}H^5AzO^2 + 10H^2 = C^{14}H^{16} + C^2H^4 + AzH^3 + H^2O^2.$$

2. *Albumine.*

Désirant pousser jusqu'au bout les conséquences de la méthode, j'ai fait réagir l'albumine, c'est-à-dire un corps azoté de l'ordre le plus élevé, sur 80 fois son poids d'acide iodhydrique en solution saturée. Il s'est produit de l'ammoniaque, des carbures saturés liquides, un peu d'hydrogène sulfuré et un très-grand volume d'hydrogène. Une trace de matière charbonneuse et visqueuse s'est aussi manifestée.

Les carbures saturés, soumis à la distillation, se sont comportés comme un mélange. Ils sont entrés en ébullition vers 70 degrés et ont continué à passer jusqu'à une température très-élevée. Ces carbures multiples répondent sans aucun doute aux composants multiples de l'albumine et aux dédoublements que les dits composants peuvent éprouver avant 275 degrés. Leur étude offrirait beaucoup d'intérêt. Cependant, en raison de la complication d'un tel mélange, et pour ne pas trop m'écarter de l'ordre de recherches abordé dans le présent travail, je n'ai pas jugé opportun d'examiner ce mélange pour le moment. Il me suffit d'avoir reconnu que l'albumine, de même que tous les autres principes organiques, peut être saturée d'hydrogène et transformée en carbures forméniques, par la méthode universelle décrite dans le présent Mémoire.

QUATRIÈME PARTIE.

CARBURES COMPLEXES ET POLYMÈRES.

En général, tous les carbures peuvent être formés par l'union successive de carbures plus simples, avec ou sans élimination d'hydrogène. Cette union peut s'opérer directement, comme dans la formation de la benzine par la con-

densation de 3 molécules d'acétylène [1] :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6;$$

comme aussi dans la formation des carbures qui résultent de l'union de l'acétylène libre [2], soit avec l'éthylène libre (éthylacétylène) :

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6,$$

soit avec la benzine libre (styrolène) :

$$C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8,$$

soit avec la naphtaline libre (acénaphtène) :

$$C^4H^2 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10}.$$

Telles sont encore la formation de la naphtaline, au moyen du styrolène :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2;$$

celle du phényle, par la réunion de deux molécules de benzine,

$$C^{12}H^6 + C^{12}H^6 = C^{24}H^{10} + H^2,$$

etc., etc. [3].

Jusqu'à quel point les molécules hydrocarbonées, ainsi ajoutées les unes aux autres par une synthèse progressive, subsistent-elles distinctes dans le carbure résultant? C'est ce que les réactions analytiques et les décompositions peuvent seules nous apprendre. L'action de l'acide iodhydrique me paraît destinée à jouer un rôle capital dans une telle recherche : on en jugera par les faits que je vais exposer.

Dans l'étude de ces faits, j'ai rencontré beaucoup plus de difficultés que dans celle des expériences consignées dans les trois premières parties du présent travail. En effet, la plupart des corps, dont la réduction a été décrite dans les trois

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e Série, t. XII, p. 52.

(2) Même Recueil, t. IX, p. 466.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 5 et 52, et t. IX, p. 454.

premières parties, sont transformés par l'acide iodhydrique en donnant naissance à un carbure unique, et qu'il est dès lors facile d'isoler et de purifier. Par exemple, l'acide acétique fournit seulement de l'hydrure d'éthylène; la benzine peut être changée entièrement en hydrure d'hexylène, etc. Les réactions que nous allons étudier maintenant n'offrent plus la même simplicité. En général, on voit apparaître en même temps plusieurs carbures distincts, formés par les dédoublements du carbure complexe.

A ces carbures s'ajoutent parfois de nouveaux carbures plus condensés, qui dérivent d'une transformation polymérique du carbure primitif. Une telle transformation se produit, par exemple, dans la réaction de l'hydracide sur le térébenthène et les corps isomères. Comme elle précède ou accompagne l'action hydrogénante, on comprend que celle-ci ne porte plus sur le carbure mis en expérience, mais sur un carbure nouveau, beaucoup plus compliqué et susceptible d'éprouver des dédoublements spéciaux, pour son propre compte.

Ainsi prennent naissance des carbures parfois assez nombreux. La séparation de ces carbures est d'autant plus délicate qu'ils sont fort analogues, et que les conditions de nos expériences ne permettent pas d'opérer sur de grandes quantités de matière. Je crois cependant avoir réussi à démêler cette complication, dans la plupart des cas, et à définir nettement les réactions d'hydrogénation. Mais je réclame quelque indulgence pour les erreurs qui auront pu se glisser dans une recherche aussi difficile, malgré la reproduction réitérée des mêmes expériences et l'attention concentrée que j'ai apportée dans leur étude.

Je partagerai l'exposition des résultats observés en quatre sections, savoir :

1° Série grasse;

2° Série aromatique;

3° Carbures pyrogénés (naphtaline, anthracène, etc.);

4° Carbures polymères proprement dits, tels que les polyéthylènes, polypropylènes, polytérébènes, etc. L'étude des réactions offertes par ces derniers carbures est la plus compliquée de toutes.

Enfin je ferai observer que les résultats exposés dans cette partie de mon travail s'appliquent essentiellement aux dérivés éthyliques, propyliques, amyliques, acétyléniques, benzéniques, etc. des carbures, lesquels dérivés éprouvent en général un dédoublement partiel sous l'influence hydrogénante. Mais ces résultats ne comprennent point les dérivés méthyliques ou dérivés immédiats du formène, c'est-à-dire les véritables carbures homologues, je n'en parlerait pas ici, attendu que les dérivés méthyliques ne se dédoublent point lorsqu'ils sont saturés d'hydrogène. En raison de cette circonstance, je les ai désignés sous le nom de *carbures simples*, et j'ai exposé les faits qui les concernent dans les trois premières parties du présent travail. Je désigne au contraire les dérivés éthyliques, propyliques, etc., sous le nom de *carbures complexes*.

Première section. — Série grasse : carbures complexes.

La série grasse comprend trois groupes de carbures, savoir :

Les carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$;

Les carbures incomplets du premier ordre, $C^{2n}H^{2n}$;

Et les carbures incomplets du deuxième ordre, $C^{2n}H^{2n-2}$.

Les *carbures saturés*, qu'elle qu'en soit la constitution, ne sont pas attaqués par l'acide iodhydrique, dans les conditions de mes expériences. J'ai signalé ce résultat dans la première partie (p. 473). Il suffira de rappeler ici la résistance opposée par le méthyle ou hydrure de diméthylène :

$$C^2H^2(C^2H^4);$$

Par le butyle ou hydrure de dibutylène :

$$C^8H^8(C^8H^{10});$$

Par l'hydrure de diéthylhexylène :

$$C^4H^4(C^4H^4[C^{12}H^{14}]);$$

etc., etc.

Les *carbures incomplets du premier ordre*, $C^{2n}H^{2n}$, dérivés de l'éthylène, du propylène, etc., éprouvent au contraire un dédoublement partiel, dans la plupart des cas. Mais je réserve leur étude pour la quatrième section, parce que les carbures complexes de cette formule, examinés par moi, sont tous des polymères.

Parmi les *carbures incomplets du deuxième ordre*, $C^{2n}H^{2n-2}$, j'ai choisi comme type de carbure complexe, l'*allyle* ou plutôt l'*allylpropylène,*

$$C^{12}H^{10} = C^6H^4(C^6H^6),$$

carbure que j'ai obtenu en 1856, par la réaction du sodium sur l'éther allyliodhydrique, et dont la constitution est bien connue.

Il suffit de chauffer l'allyle à 280 degrés, avec 20 fois son poids d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid, pour transformer complétement ce carbure.

On obtient un liquide, l'hydrure de dipropylène, $C^{12}H^{14}$ ou $C^6H^6(C^6H^8)$, qui bout entre 60 et 65 degrés, c'est-à-dire plus bas que l'hydrure d'hexylène isomérique,

$$C^6H^4(C^6H^6) + 2H^2 = C^6H^6(C^6H^8).$$

Il possède les propriétés des carbures saturés.

En même temps se forme de l'hydrure de propylène en petite quantité,

$$C^6H^4(C^6H^6) + 3H^2 = 2C^6H^8.$$

Deuxième section. — Série aromatique : carbures complexes.

J'ai étudié les carbures suivants :

1° Le *phényle*, $C^{24}H^{10}$ ou $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$, dérivé de deux molécules de benzine;

2° Le *styrolène*, $C^{16}H^8$ ou $C^{12}H^4(C^4H^4)$, dérivé de la benzine et de l'éthylène, ou de l'acétylène;

3° L'*éthylbenzine*, $C^{16}H^{10}$ ou $C^{12}H^4(C^4H^6)$, dérivé de la benzine et de l'hydrure d'éthylène.

La réduction de chacun de ces carbures a été étudiée, non-seulement sous l'influence d'un grand excès d'hydracide, condition qui fournit uniquement des carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$, mais aussi sous l'influence d'une quantité insuffisante pour opérer une réduction totale, condition qui donne lieu à la production de carbures non saturés, et souvent identiques avec les générateurs primitifs des carbures complexes.

I. — *Phényle*, $C^{24}H^{10} = C^{12}H^4(C^{12}H^6)$.

Chauffé à 280 degrés avec 80 parties d'hydracide, le phényle est changé en hydrure d'hexylène,

$$C^{12}H^4(C^{12}H^6) + 9H^2 = 2C^{12}H^{14},$$

mêlé avec une petite quantité d'un carbure saturé volatil vers 200 degrés; c'est probablement l'hydrure de dihexylène

$$C^{24}H^{26} = C^{12}H^{12}(C^{12}H^{14}).$$

L'hydrure d'hexylène résulte ici d'un dédoublement, dédoublement inverse avec la réaction pyrogénée qui a constitué le phényle par la réunion de 2 molécules de benzine.

Avec 20 parties d'hydracide, la benzine elle-même est régénérée par le phényle, et en grande quantité,

$$C^{12}H^4(C^{12}H^6) + H^2 = 2C^{12}H^6.$$

II. — *Styrolène*, $C^{16}H^{8} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}) = C^{4}H^{2}(C^{12}H^{6})$.

J'ai établi par des analyses et par des synthèses [1] que le styrolène doit être regardé comme une combinaison d'acétylène et de benzine,

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^4H^2(C^{12}H^6)}_{\text{Styrolène.}},$$

ou, ce qui est équivalent, comme le résultat de la substitution d'une partie de l'hydrogène de la benzine par un égal volume d'éthylène :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + H^2.$$

Cette constitution se trouve confirmée par les réactions hydrogénantes, ainsi que je vais le montrer.

1° *Action exercée par un excès d'hydracide sur le styrolène.* — Le styrolène, chauffé à 280 degrés avec 80 fois son poids d'une solution saturée d'acide iodhydrique, donne naissance à trois produits, savoir l'hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$, ou plutôt l'hydrure d'éthylhexylène, produit principal, formé par simple hydrogénation,

$$\underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} + 5H^2 = \underbrace{C^{16}H^{18}}_{\substack{\text{Hydrure}\\ \text{d'octylène.}}} = C^{12}H^{12}(C^4H^6);$$

et les hydrures d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, et d'éthylène, C^4H^6, moins abondants, formés par dédoublement :

$$\underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} + 6H^2 = \underbrace{C^{12}H^{14}}_{\substack{\text{Hydrure}\\ \text{d'hexylène.}}} + \underbrace{C^4H^6}_{\substack{\text{Hydrure}\\ \text{d'éthylène.}}}.$$

La réduction exige vingt-quatre heures, et même davantage, pour devenir complète.

2° *Action d'une quantité insuffisante d'hydracide* (20

(1) *Voir* ce Recueil, t. IX, p. 464 et 466, et t. XII, p. 5.

parties) *sur le styrolène*. — Cette réaction donne naissance, d'une part, à l'*hydrure de styrolène*, ou éthylbenzine, produit principal, formé par simple addition d'hydrogène :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + H^{2} = \underbrace{C^{16}H^{10}}_{\text{Hydrure de styrolène.}} = C^{12}H^{4}(C^{6}H^{6});$$

d'autre part, à la benzine et à l'hydrure d'éthylène, moins abondants, formés par dédoublement :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4})}_{\text{Styrolène.}} + 2H^{2} = \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{6}}_{\text{Hydrure d'éthylène.}}$$

III. — *Éthylbenzine*, $C^{16}H^{10} = C^{4}H^{4}(C^{12}H^{6}) = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})$.

Ce carbure est identique avec l'hydrure de styrolène, tant par ses propriétés physiques que par ses réactions. En effet, j'ai montré ailleurs que l'éthylbenzine, préparée par la réaction du sodium sur un mélange de benzine bromée et d'éther bromhydrique, peut être changée en styrolène, par perte d'hydrogène (*voir* ce Recueil, t. XVI, p. 155). La réaction exercée par 80 parties d'hydracide confirme cette identité. Elle donne naissance aux corps suivants :

1° *Hydrure d'octylène*, (ou plutôt *d'éthylhexylène*), $C^{16}H^{18}$; produit principal :

$$C^{16}H^{10} + 4H^{2} = C^{16}H^{18};$$

2° *Hydrures d'hexylène*, $C^{12}H^{14}$, *et d'éthylène*, $C^{4}H^{6}$; produits accessoires :

$$C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}) + 5H^{2} = C^{4}H^{6} + C^{12}H^{14}.$$

L'*éthylbenzine bromée*, $C^{16}H^{9}Br$ (variété stable), a donné naissance aux mêmes produits.

La régénération des hydrures d'hexylène et d'éthylène distingue l'éthylbenzine de la diméthylbenzine ou xylène,

carbure isomère qui forme un seul hydrure saturé, $C^{16}H^{18}$, sans éprouver aucun dédoublement.

Troisième section. — Carbures pyrogénés complexes.

J'ai expérimenté les corps suivants :

Naphtaline, $C^{20}H^8$ ou $C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]$, dérivée de l'acétylène et du styrolène (¹);

Acénaphtène, $C^{24}H^{10}$ ou $C^4H^2(C^{20}H^8)$, isomère du phényle, mais qui s'en distingue parce qu'il dérive de la naphtaline et de l'acétylène (²);

Anthracène, $C^{28}H^{10}$ ou $C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]$, dérivé de la benzine et du styrolène, lequel dérive lui-même de la benzine et de l'acétylène (³).

I. — *Naphtaline*, $C^{20}H^8 = C^4H^2(C^{16}H^6) = C^4H^2[C^4H^2(C^{12}H^4)]$.

Le styrolène et l'éthylbenzine sont des carbures binaires, c'est-à-dire formés par l'association immédiate de deux carbures plus simples; la naphtaline, plus complexe, représente le cas d'un carbure ternaire, car elle peut être obtenue par la réaction directe de l'acétylène (⁴) sur le styrolène :

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acetylène.}} + \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}}_{\text{Hydrure de naphtaline.}} = \underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline.}} + H^2;$$

or le styrolène résulte déjà de l'union directe de l'acétylène avec la benzine (⁵) :

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}}.$$

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XII, p. 20 et 22.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XII, p. 226.

(³) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XII, p. 27 et 216.

(⁴) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XII, p. 22.

(⁵) Même Recueil, t. IX, p. 466, et t. XII, p. 7.

On voit donc que la naphtaline résulte de l'union successive d'une molécule de benzine avec deux molécules d'acétylène. C'est cette constitution que je traduis par la formule suivante :

$$C^4H^2[C^4H^2(C^{12}H^4)].$$

J'ai déduit de cette constitution la capacité de saturation de la naphtaline, comme le montre la formule que voici :

$$C^4H^2\{C^4H^2[C^{12}H^4(-)]\}(-),$$

laquelle résulte de ma théorie des corps aromatiques (*voir* ce Recueil, t. XII, p. 77). Sans revenir en détail sur la dite théorie, je vais montrer qu'elle est appuyée par l'étude de l'hydrogénation de la naphtaline. En effet, la naphtaline, traitée par l'acide iodhydrique, fournit successivement et par hydrogénation les composés suivants :

Naphtaline.	$C^{20}H^8$ ou $C^4H^2[C^4H^2(C^{12}H^4)]$.
Premier hydrure de naphtaline.	$C^{20}H^{10}$ ou $C^4H^2[C^4H^2(C^{12}H^6)]$.
Deuxième hydrure.	$C^{20}H^{12}$ ou $C^4H^2[C^4H^4(C^{12}H^6)]$.
Diéthylbenzine.	$C^{20}H^{14}$ ou $C^4H^4[C^4H^4(C^{12}H^6)]$.
Hydrure de diéthylhexylène.	$C^{20}H^{22}$ ou $C^4H^4[C^4H^4(C^{12}H^{14})]$.

Éthylbenzine et hydrure d'éthylène.	$C^4H^6 + C^4H^4(C^{12}H^6)$.
Hydrure d'éthylhexylène et hydrure d'éthylène.	$C^4H^6 + C^4H^4(C^{12}H^{14})$.

Benzine et hydrure d'éthylène.	$C^4H^6 + C^4H^6 + C^{12}H^6$.
Hydrure d'hexylène et hydrure d'éthylène.	$C^4H^6 + C^4H^6 + C^{12}H^{14}$.

Tels sont les résultats que j'ai observés, en étudiant l'hydrogénation méthodique de la naphtaline.

On trouvera le détail des expériences dans le *Bulletin de la Société Chimique*, t. IX, p. 285 et suivantes. Elles ont été confirmées sur la *naphtaline perchlorée*, $C^{20}Cl^8$.

II. *Anthracène.* — III. *Acénaphtène.*

Je renverrai au présent Recueil (t. XII, p. 217 et 236), pour l'exposé des expériences relatives à l'hydrogénation de l'*anthracène* et de l'*acénaphtène*. Je me bornerai à rappeler qu'elles s'accordent parfaitement avec les formules de constitution attribuées à ces carbures complexes.

Quatrième section. — Carbures polymères proprement dits.

Je me propose d'exposer maintenant les résultats observés sur les carbures polymères proprement dits, c'est-à-dire sur les polyéthylènes, polypropylènes, polyamylènes, et spécialement sur l'essence de térébenthine, ses isomères, ses polymères et leurs dérivés.

I. — *Série polyacétylénique.*

Je rappellerai d'abord que les carbures étudiés plus haut représentent la *série polyacétylénique*, laquelle comprend les polymères de l'acétylène proprement dits, formés par voie de combinaison successive et directe [1], tels que le triacétylène ou benzine,

$$(C^4H^2)^3 = C^{12}H^6;$$

le tétracétylène ou styrolène,

$$(C^4H^2)^4 = C^{16}H^8;$$

le pentacétylène ou hydrure de naphtaline,

$$(C^4H^2)^5 = C^{20}H^{10},$$

etc.

Elle comprend aussi les carbures qui dérivent des polyacétylènes par déshydrogénation, tels que la naphtaline,

$$(C^4H^2)^5 - H^2 = C^{20}H^8;$$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 52 et 64.

l'acénaphtène et le phényle, tous deux représentés par la même formule

$$(C^4H^2)^6 - H^2 = C^{24}H^{10},$$

quoique tout à fait distincts, en raison de la différence dans l'ordre relatif des combinaisons successives (1); l'anthracène,

$$(C^4H^2)^7 - 2H^2 = C^{28}H^{10},$$

etc.

L'étude des réactions exercées par l'acide iodhydrique, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant, sur ces divers carbures a été signalée précédemment (p. 484, 512, 514, etc.); elle met en évidence la constitution complexe de ces corps et la nature de leurs générateurs les plus prochains. Je me borne à rappeler ces données générales. On va en trouver des confirmations dans l'étude des autres séries polymériques.

II. — *Série polyéthylénique.*

Cette série comprend les carbures contenus dans l'huile de vin, lesquels résultent, comme on sait, de la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool. Ils prennent naissance, en même temps que l'éthylène, et comme produits secondaires (en vertu des mêmes causes qui déterminent la formation des polymères), dans la réaction du même acide sur les alcools homologues, formation de plus en plus dominante à mesure qu'on s'élève dans la série.

Les carbures polyéthyléniques étant peu connus jusqu'ici, je crois devoir donner quelques détails préalables sur les substances que j'ai mises en œuvre. J'avais à ma disposition 145 grammes d'un produit obtenu dans la préparation en grand du gaz oléfiant, au moyen de 87 litres d'alcool et d'une quantité correspondante d'acide sulfurique. Ce produit a été traité par les alcalis bouillants, puis rectifié. La partie principale a passé entre 280 et 300 degrés.

---

(1) Même Recueil, t. XII, p. 241.

Une nouvelle rectification a fourni un carbure volatil vers 280 degrés, et dont la composition répondait sensiblement aux rapports $(C^4H^4)^n$. D'après les faits qui vont suivre et le point d'ébullition, la formule véritable de ce corps paraît être

$$C^{32}H^{32} = (C^4H^4)^8.$$

J'ajouterai d'ailleurs que ce carbure est le même que Sérullas et d'autres chimistes ont étudié il y a quarante ans: je me bornerai à renvoyer à leurs travaux (¹).

Voici quelques-unes des réactions qu'il éprouve de la part des réactifs les plus généraux : je cite ces réactions comme termes de comparaison. Ce carbure est violemment attaqué par l'acide nitrique fumant, qui le dissout entièrement. Maintenu en ébullition avec l'acide nitrique ordinaire, il se dissout peu à peu, avec formation de produits nitrés résineux, et sans que j'aie réussi à isoler aucun acide gras, tel que les acides butyrique, valérique ou succinique, parmi les produits d'oxydation. L'acide sulfurique fumant attaque également le carbure précédent, après l'avoir émulsionné : une quantité notable du carbure ne tarde pas à surnager, probablement à l'état modifié. Enfin, le brome attaque violemment ce même carbure, avec formation d'acide bromhydrique et d'un liquide plus dense que l'eau.

C'est ce carbure que j'ai employé.

J'ai chauffé dans des tubes très-forts, à 280 degrés, 1 partie dudit carbure et 50 parties d'acide iodhydrique (densité = 2), pendant douze à quinze heures.

J'ai isolé les carbures suivants (²) :

1° Hydrure d'hexadécylène, $C^{32}H^{34}$ ou $(C^4H^4)^8H^2$, qui

---

(¹) Sérullas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIX, p. 178; 1828. — Marchand, cité dans Gmelin, *Handbuch*, t. VII, p. 536. — Berzélius, *Traité de Chimie*, t. VI, p. 587; 1850 (traduction française). — La densité de vapeur de ce composé a été donnée par Mitscherlich.

(²) *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 7.

bout vers 280 degrés :

$$C^{32}H^{32} + H^2 = C^{32}H^{34};$$

2° Hydrure de duodécylène, $C^{24}H^{26}$ ou $(C^4H^4)^6H^2$:

$$C^{32}H^{32} + 3H^2 = C^{24}H^{26} + 2C^4H^6;$$

3° Hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$ ou $(C^4H^4)^3H^2$:

$$C^{32}H^{32} + 4H^2 = 2C^{12}H^{14} + 2C^4H^6;$$

4° Hydrure de butylène, C^8H^{10} ou $(C^4H^4)^2H^2$:

$$C^{32}H^{32} + 2H^2 = C^{24}H^{26} + C^8H^{10};$$

5° Hydrure d'éthylène, C^4H^6.

En somme, les 8 molécules d'éthylène condensées en une seule dans le polymère se séparent une à une, deux à deux, etc., en donnant lieu à toute une série d'hydrures dont le carbone est multiple de 4 [1].

III. — *Série polypropylénique.*

J'ai observé plusieurs carbures de cette série, dans la préparation de l'alcool isopropylique. Rappelons que j'ai découvert l'alcool isopropylique en décomposant par l'eau l'acide propylsulfurique, formé lui-même au moyen du propylène et de l'acide sulfurique. Or, lorsqu'on étend d'eau la dissolution du propylène dans l'acide sulfurique monohydraté, on voit surnager un mélange de plusieurs carbures, doués d'une odeur pénétrante. La proportion paraît en être d'autant plus grande que l'acide propylsulfurique a été conservé plus longtemps.

Le mélange précédent renferme des carbures de diverse volatilité. Une opération faite en grand, dans la fabrique de M. Menier, m'a permis de disposer d'une certaine quantité de carbures polypropyléniques. Les corps que j'ai eus

(1) *Voir* une théorie plus détaillée de ces formations, *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 8.

entre les mains étaient un mélange des carbures suivants [1] :

1° *Tétrapropylène*, $(C^6H^6)^4$ ou $C^{24}H^{24}$, et son hydrure, $C^{24}H^{26}$, qui bouillent vers 200-220 degrés;

2° *Pentapropylène*, $(C^6H^6)^5$ ou $C^{30}H^{30}$, et son hydrure, $C^{30}H^{32}$, qui bouillent vers 250-260 degrés.

D'après mes observations, l'acide iodhydrique complète la saturation du tétrapropylène et du pentapropylène, et les change en hydrures; en même temps elle leur fait subir un dédoublement partiel, avec régénération de C^6H^8.

IV. — *Série polyamylénique.*

Le *diamylène*, $(C^{10}H^{10})^2$, préparé au moyen de l'alcool amylique, a été attaqué par 20 parties d'hydracide, à 275 degrés. Il a fourni un hydrure correspondant

$$(C^{10}H^{10})^2H^2 \quad \text{ou} \quad C^{20}H^{22},$$

ainsi qu'une petite quantité d'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, produit par dédoublement.

J'ai observé que le dédoublement par hydrogénation des polymères acétyliques et éthyliques se manifeste d'une manière bien plus marquée que le dédoublement des polymères propyliques. La même remarque s'applique, et d'une manière encore plus prononcée, aux polymères de l'amylène.

V. — *Série camphénique.*

Je désigne sous ce nom les carbures $C^{20}H^{16}$ et leurs nombreux dérivés, composés qui jouent un rôle capital dans la physiologie végétale, ainsi que dans les études de chimie pure. Les composés camphéniques se rapprochent, en effet, tantôt de la série grasse, tantôt de la série aromatique, et leurs réactions donnent lieu à des dérivés qui finissent par rentrer dans l'une ou l'autre de ces séries. Ils

---

(1) *Voir*, pour plus de détails, *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 13.

semblent donc jouer le rôle d'intermédiaires entre les deux séries, aussi bien dans les réactions de laboratoire que dans les réactions qui se développent au sein des végétaux.

J'ai expérimenté sur les corps suivants :

1. *Isomères :* Térébenthène, camphène, térébène.

2. *Polymères :* Sesquitérébène, ditérébène, copahuvène, cubébène. J'y joindrai quelques essais relatifs à la guttapercha et au caoutchouc, substances qui ont été rattachées parfois à la même série.

3. *Dérivés :* Hydrure de terpilène, monochlorhydrate de térébenthène cristallisé, dichlorhydrate, alcool mentholique, alcool campholique ou camphre de Bornéo, aldéhyde campholique ou camphre ordinaire, acide camphorique.

1. *Térébenthène,* $C^{20}H^{16}$ et *isomères.* — J'ai opéré avec le térébenthène dans trois conditions différentes, savoir :

(*a*) En présence d'un excès d'hydracide ;

(*b*) En présence d'une quantité insuffisante d'hydracide et à une température ménagée ;

(*c*) En présence d'une quantité insuffisante d'hydracide et en poussant à l'extrême la réaction.

J'ai obtenu, suivant les circonstances, trois hydrures successifs, de stabilité croissante, savoir :

1° L'*hydrure de camphène*, $C^{20}H^{16}(H^2)$, correspondant au monochlorhydrate

$$C^{20}H^{16}(HCl);$$

2° l'*hydrure de terpilène*, $C^{20}H^{16}(2H^2)$, correspondant au dichlorhydrate

$$C^{20}H^{16}(2HCl);$$

3° enfin l'*hydrure* de décylène, $C^{20}H^{22}$ ou $C^{20}H^{16}(3H^2)$.

4° En même temps il se forme par dédoublement, et dans presque tous les cas, une certaine proportion d'*hydrure d'amylène*.

$$C^{20}H^{16} + 4H^2 = 2C^{10}H^{12}.$$

5° Dans certaines conditions de réaction incomplète, on voit même apparaître les *carbures benzéniques*.

On trouvera le détail des expériences dans le *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 15 et suivantes : je le supprime pour abréger.

Le *camphène* et le *térébène* ont fourni précisément les mêmes carbures que le térébenthène.

2. *Polymères*. — *A*. Le *sesquitérébène*, $C^{30}H^{24}$, est un carbure volatil vers 280 degrés, qui prend naissance lorsque l'essence de térébenthine est traitée par l'acide sulfurique concentré. L'acide iodhydrique (80 parties) fournit avec ce corps :

1° L'*hydrure de pentadécylène*, $C^{30}H^{32}$, qui bout vers 260 degrés, produit principal :

$$C^{30}H^{24} + 4H^2 = C^{30}H^{32};$$

2° L'*hydrure de décylène*, $C^{20}H^{22}$, et l'*hydrure d'amylène*, $C^{10}H^{12}$, par dédoublement :

$$C^{30}H^{24} + 5H^2 = C^{20}H^{22} + C^{10}H^{12};$$

3° Un carbure saturé qui bout vers 360 degrés, $C^{40}H^{42}$, carbure dérivé sans doute (par dédoublement) d'un corps polymère, formé lors d'une première réaction de l'acide iodhydrique.

B. Le *cubébène*, carbure principal de l'essence de cubèbe, volatil vers 260 degrés, a fourni exactement les mêmes carbures que le sesquitérébène.

C. Le *copahuvène* est la partie principale de l'essence de copahu ; il bout à 267 degrés. J'en ai déterminé la densité de vapeur, par le procédé de M. Dumas, en opérant sous une pression de $0^m,140$ et à 232°,5 ; l'emploi d'une pression aussi faible avait pour but de prévenir la polymérisation que produit une température supérieure à 250 degrés. J'ai trouvé ainsi 7,93 ; la formule $C^{30}H^{24}$ exige 7,14.

Le copahuvène, traité par 80 parties d'hydracide, a fourni exactement les mêmes carbures que le sesquitérébène.

D. Le *ditérébène*, $C^{40}H^{32}$, est un carbure volatil vers 360 degrés, qui se forme surtout dans la réaction du fluorure de bore sur l'essence de térébenthine. Traité par 50 parties d'hydracide, il a fourni :

1° L'*hydrure d'icosylène*, $C^{40}H^{42}$, produit principal :

$$C^{40}H^{32} + 5H^2 = C^{40}H^{42};$$

2° Les hydrures $C^{30}H^{32}$, $C^{20}H^{22}$ et $C^{10}H^{12}$, en quantité moindre et produits par dédoublement :

$$C^{40}H^{32} + 6H^2 = C^{30}H^{32} + C^{10}H^{12},$$
$$C^{40}H^{32} + 6H^2 = 2C^{20}H^{22}.$$

Tous ces faits concourent à établir entre les divers carbures que je viens d'énumérer les relations exprimées par le tableau suivant :

Carbure monomère ou *térène*....	$C^{10}H^8$.	
Carbure dimère ou *ditérène*.....	$(C^{10}H^8)^2$	(Térébenthène et ses nombreux dérivés.)
Carbure trimère ou *tritérène*....	$(C^{10}H^8)^3$	(Sesquitérébène, essence de cubèbe, de copahu, etc.)
Carbure tétramère ou *tétratérène*.	$(C^{10}H^8)^4$	Ditérébène véritable.

Le carbure $C^{10}H^8$, c'est-à-dire le térène, sorte d'homologue de l'acétylène C^4H^2, jouerait, dans la formation naturelle des essences végétales, le même rôle que l'acétylène, dans la formation synthétique des carbures pyrogénés. La discussion des réactions de la série camphénique m'a conduit à envisager ce carbure, soit comme un mélange de deux isomères, soit comme un carbure unique, le *méthyléthylacétylène*,

$$C^4H^2(C^4H^4[C^2H^2]).$$

Je renverrai pour cette discussion à la *Théorie générale de la série camphénique*, exposée dans le *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 187-209.

3. *Dérivés camphéniques.* — *A.* L'*hydrure de terpilène*, $C^{20}H^{16}(2H^2)$, traité par l'acide iodhydrique à 280 de-

grés, se change, quoique avec peine, en un carbure saturé, $C^{20}H^{22}$, lequel est accompagné par une petite quantité d'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, engendré par dédoublement.

B. Le *monochlorhydrate* cristallisé, $C^{20}H^{16}HCl$,

C. Le *dichlorhydrate*, $C^{20}H^{16}\,2HCl$,

D. L'*alcool campholique* ou camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^2$,

E. L'*aldéhyde campholique*, $C^{20}H^{16}O^2$, ou camphre ordinaire,

ont fourni exactement les mêmes carbures que le térébenthène.

F. L'*alcool mentholique*, $C^{20}H^{20}O^2$, a fourni l'hydrure de terpilène, $C^{20}H^{20}$, produit principal; ainsi que l'hydrure de décylène, $C^{20}H^{22}$, et un peu d'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$.

Tous ces corps se rattachent donc à la même constitution fondamentale que le térébenthène, ses isomères et ses polymères.

G. L'*acide camphorique*, $C^{20}H^{16}O^8$, éprouve une décomposition singulière. Traité par 60 parties d'hydracide, à 275 degrés, il a fourni de l'*hydrure d'octylène*, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone :

$$C^{20}H^{16}O^8 + 2H^2 = C^{16}H^{18} + C^2O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

La formation de l'oxyde de carbone est exceptionnelle dans les réductions opérées par l'acide iodhydrique; c'est pourquoi cette formation peut servir de point de départ pour discuter la constitution de l'acide camphorique (voir *Bulletin*, t. XI, p. 108 à 115).

Conclusions de la quatrième partie. — En résumé, lorsqu'on fait agir un excès d'hydracide sur les carbures complexes ou polymères :

1° Une partie du carbure complexe se change en un carbure saturé de même condensation, et qui offre les propriétés chimiques générales des carbures des pétroles.

2° En même temps une autre portion se dédouble, par le fait de l'hydrogénation, en reproduisant des carbures saturés, dont le carbone demeure soit l'égal soit le multiple de celui des générateurs primitifs des carbures polymères. Par exemple, le styrolène, carbure complexe, dérivé de la benzine, $C^{12}H^6$, et de l'éthylène, C^4H^4,

$$C^{12}H^4(C^4H^4) = C^{16}H^8,$$

reproduit à la fois un carbure saturé

$$C^{16}H^{18}$$

de même condensation, et deux carbures également saturés

$$C^{12}H^{14} + H^6C^4$$

par dédoublement.

De même l'allyle, dérivé du propylène C^6H^6,

$$C^{12}H^{10} = C^6H^4(C^6H^6),$$

reproduit à la fois un carbure saturé de même condensation

$$C^{12}H^{14},$$

et un autre carbure, $2C^6H^8$, par dédoublement.

3° L'action d'une quantité insuffisante d'hydracide donne naissance d'abord à des *hydrures relatifs*, plus stables que les carbures primitifs, surtout à l'égard des réactions par addition : tels sont l'hydrure de styrolène

$$C^{16}H^8(H^2),$$

les hydrures de naphtaline

$$C^{20}H^8(H^2) \quad \text{et} \quad C^{20}H^8(H^2)(H^2),$$

les hydrures de térébenthène

$$C^{20}H^{16}(H^2) \quad \text{et} \quad C^{20}H^{16}(H^2)(H^2).$$

4° En poussant plus loin, on observe des dédoublements, toujours avec formation d'hydrures relatifs, dédoublements analogues à ceux qui résultent d'une saturation complète par l'hydrogène. Ces dédoublements ne se pro-

duisent en général que sur une portion de la matière, le surplus fixant de l'hydrogène sans se dédoubler.

L'étude des termes engendrés par les dédoublements graduels montre comment le carbure complexe a dû se constituer en sens inverse, par voie de combinaison successive. Par exemple, l'éthylbenzine, $C^{12}H^4(C^4H^6)$, reproduit en certaine proportion la benzine, $C^{12}H^6$, et l'hydrure d'éthylène, C^4H^6. Le styrolène, $C^{12}H^4(C^4H^4)$, qui peut être obtenu par la réaction directe de la benzine sur l'éthylène, régénère la benzine et l'hydrure d'éthylène, $C^{12}H^6 + C^4H^6$. Les dédoublements de la naphtaline, rapprochés de sa synthèse par la benzine et l'éthylène, achèvent de caractériser la méthode.

CINQUIÈME ET DERNIÈRE PARTIE.

MATIÈRES CHARBONNEUSES.

Il ne reste plus qu'à examiner les effets de la méthode sur les matières charbonneuses, c'est-à-dire sur les produits ultimes de la transformation polymérique des principes organiques. J'ai compris dans mes expériences :

1° Les dérivés pyrogénés des carbures d'hydrogène;

2° Les dérivés naturels des hydrates de carbone, tels que le bois;

3° Les dérivés des hydrates de carbone modifiés par la chaleur ou par les acides;

4° La houille, produit spontané de la décomposition des végétaux;

5° La matière charbonneuse des météorites;

6° Enfin j'ai opéré par comparaison sur diverses variétés de carbone pur et sur les produits de leur oxydation.

1° *Dérivés pyrogénés des carbures d'hydrogène.*

Bitumène. — J'ai pris comme type de ces dérivés ultimes le bitumène, c'est-à-dire le dernier carbure pyrogéné

formé par la condensation de la benzine [1]. C'est un corps solide, noirâtre, à peu près insoluble dans tous les dissolvants. Il fond très-nettement à une haute température. Au voisinage du point de fusion du verre, le bitumène émet des vapeurs qui passent lentement à la distillation, etc.

Je l'ai chauffé à 275 degrés avec 100 parties d'acide iodhydrique. J'ai obtenu des carbures liquides, dont le poids dépassait les deux tiers du bitumène mis en expérience : l'autre tiers était représenté par une substance charbonneuse.

Les carbures formés étaient :

L'*hydrure d'hexylène*, $C^{12}H^{14}$, produit principal ;

Une trace de *benzine*, $C^{12}H^{6}$;

Et un carbure oléagineux, presque fixe, offrant les proprietés générales des carbures saturés, et qui répondait probablement à la formule $C^{36}H^{38}$ ou $C^{48}H^{50}$.

La formation prédominante de l'hydrure d'hexylène au moyen du bitumène, aussi bien que celle de la benzine, sont caractéristiques. En effet, le bitumène est un dérivé de la benzine elle-même par condensation et perte d'hydrogène. Sous l'influence hydrogénante, il reproduit de la benzine, et celle-ci se sature à mesure d'hydrogène ; elle forme ainsi l'hydrure d'hexylène sous l'influence de l'hydracide, en présence duquel elle prend naissance.

2° *Dérivés naturels des hydrates de carbone.*

Bois. — Le bois, ou matière ligneuse, est constitué par divers principes insolubles qui peuvent être envisagés pour la plupart comme dérivés des glucoses, par combinaisons successives ou par condensation moléculaire [2]. J'ai employé dans mes expériences le bois des allumettes, en

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 459 ; 1866.

[2] *Voir* mes Leçons sur les *Principes sucrés*, professées devant la Société Chimique de Paris en 1862, p. 285.

prenant la précaution de le diviser par minces copeaux et de le dessécher. Au contact de l'acide iodhydrique, il noircit immédiatement.

J'ai chauffé cette substance avec 80 parties d'hydracide, à 280 degrés ; le bois s'est changé à peu près en totalité, et sauf une trace de charbon, en carbures liquides, dont le poids représentait près des deux tiers de celui du bois mis en expérience. C'étaient :

1° L'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$;

2° L'hydrure de duodécylène, $C^{24}H^{26}$, produit principal ;

3° Un carbure oléagineux de la même série, $C^{48}H^{50}$?

La formation de ces carbures s'accorde avec la constitution des principes immédiats des bois, au moins des principes les plus abondants ; car le carbone qu'ils renferment est multiple de 12 équivalents, de même que celui des glucoses et de leurs dérivés.

Elle s'accorde également avec la proportion d'hydrogène fixé dans l'hydrogénation du bois, proportion que j'ai déterminée en dosant l'iode mis en liberté [1].

3° *Dérivés artificiels des hydrates de carbone.*

1. Par les acides : *Ulmine.* — C'est un corps charbonneux, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Je l'ai préparé en faisant bouillir pendant quelques heures le sucre de canne avec l'acide chlorhydrique concentré, puis en lavant le produit insoluble à grande eau et par décantation. On obtient ainsi une poudre brunâtre, charbonneuse, insoluble dans tous les dissolvants.

L'ulmine représente un dérivé condensé des sucres. On peut donc admettre que le nombre d'équivalents de carbone contenu dans son équivalent est un multiple de 12.

A 275 degrés, 1 partie d'ulmine et 100 parties d'hydra-

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 280.

cide ont fourni l'hydrure $C^{24}H^{26}$, et un carbure oléagineux de la même série, presque fixe, $C^{48}H^{50}$?

2. Par la chaleur : *charbon de bois*. — J'ai choisi des fragments, bien carbonisés jusqu'au centre, de ce charbon de fusain, léger et poreux, que l'on emploie pour le dessin des esquisses. Ce charbon m'a paru le plus convenable, tant à cause de sa porosité que parce qu'il a été préparé à une température relativement peu élevée. On sait que cette substance renferme encore une proportion notable d'hydrogène et d'oxygène.

J'ai chauffé 1 partie de ce charbon avec 100 parties d'acide iodhydrique, à 280 degrés. J'ai recueilli les gaz et les produits liquides, et j'ai dosé l'iode [1]. Un tiers environ du charbon avait résisté, ou, plus exactement, s'était changé en une matière agglomérée, plus hydrogénée, et voisine des bitumes par ses propriétés.

Les gaz étaient constitués par de l'hydrogène, avec une petite quantité d'un carbure gazeux et très-volatil.

Les liquides, dont le poids représentait les 70 centièmes de celui du charbon primitif, ont été soumis à deux séries de distillations fractionnées. J'ai isolé :

1° L'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, en petite quantité, bouillant vers 70 degrés, avec toutes ses propriétés;

2° L'hydrure de duodécylène, $C^{24}H^{26}$, produit principal, bouillant vers 200 degrés, avec sa composition et ses propriétés;

3° Un carbure oléagineux, presque fixe, formant un tiers environ du produit, et dont les réactions sont les mêmes que celles des carbures saturés. C'est probablement le carbure $C^{48}H^{30}$.

Il est digne de remarque que les carbures formés par le charbon de bois sont les mêmes que ceux qui dérivent du

---

[1] *Bulletin de la Société Chimique*, t. XI, p. 282.

bois lui-même; ce qui prouve que l'acte de la carbonisation n'a pas détruit complétement la structure chimique des principes immédiats du bois : en d'autres termes, les matières contenues dans le charbon de bois représentent encore certains dérivés condensés des matières contenues dans le bois, c'est-à-dire certains dérivés condensés des sucres eux-mêmes.

Je montrerai tout à l'heure que la même conclusion peut être appliquée, jusqu'à un certain point, au carbone pur, dérivé du charbon de bois.

4° *Houille.*

La houille représente le produit de la décomposition spontanée des débris végétaux enfouis dans le sol et soumis à l'influence de certaines conditions, qui ne sont pas toutes éclaircies. C'est donc une substance assimilable à certains égards au charbon de bois.

J'ai soumis la houille à l'action réductrice de l'acide iodhydrique, en opérant avec 1 partie de houille et 100 parties d'hydracide, à 270 degrés. J'opérais sur un échantillon de houille acheté à la Compagnie parisienne; l'origine n'en était pas exactement connue, mais elle se rattachait aux espèces qui fournissent 4 à 5 centièmes de goudron.

J'ai recueilli les gaz, les liquides, et dosé l'iode.

Il est resté une matière charbonneuse agglomérée, analogue à un bitume et dont le poids s'élevait à un peu plus du tiers du poids de la houille.

Les liquides représentaient 60 centièmes du poids de la houille primitive, poids douze à quinze fois supérieur à celui du goudron que cette houille aurait pu fournir : ce qui prouve suffisamment que les nouveaux carbures dérivent de la matière charbonneuse elle-même.

J'ai soumis ces liquides à deux séries de distillations fractionnées. J'ai isolé d'abord un peu d'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, bouillant vers 70 degrés. Cet hydrure d'hexy-

lène renfermait une petite quantité de benzine, que j'ai changée en nitrobenzine, aniline, etc.

Après l'hydrure d'hexylène distillent divers carbures, qui offrent les propriétés générales des carbures saturés. Le mélange en était trop complexe pour permettre une séparation exacte. Les derniers produits, encore fort abondants, sont constitués par des carbures oléagineux, volatils vers le rouge sombre et analogues à ceux que fournissent le bois et le charbon de bois. Ces carbures sont formés en majeure partie par des carbures saturés, mêlés avec une proportion sensible de carbures plus altérables.

Il résulte de ces faits que la houille, comme le charbon de bois, et malgré l'analogie de ses apparences avec celles du carbone, représente l'association de certains principes définis, dérivés polymériques de ceux qui constituent la fibre végétale, c'est-à-dire en réalité dérivés polymériques des sucres. Malgré l'intervalle qui sépare les dérivés de leurs générateurs, ils peuvent encore être réduits par l'hydrogène et ramenés à l'état de carbures saturés.

Je signalerai enfin la conséquence suivante :

Dans les expériences précédentes, *le charbon de bois et la houille sont changés en huile de pétrole.*

5° *Matière charbonneuse des météorites.*

Certaines météorites renferment une matière charbonneuse, dont l'existence et l'origine soulèvent un problème des plus intéressants. Cette matière, en effet, comme l'ont montré les analyses de M. Wöhler et celles de M. Cloëz, contient à la fois du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et peut être rapprochée des composés ulmiques, derniers résidus de la destruction des substances organiques. Il serait sans doute très-important de pouvoir remonter de ce résidu jusqu'aux substances génératrices. Si la question ainsi posée surpasse les ressources de notre science pré-

34.

sente, cependant j'ai pensé que l'on pourrait faire un premier pas dans cette voie en remontant, sinon aux générateurs eux-mêmes, du moins à des principes qui en dérivent par des réactions régulières. A cet effet, j'ai eu recours à la méthode universelle d'hydrogénation, par laquelle tout composé organique défini peut être transformé en carbures d'hydrogène correspondants. On vient de voir qu'elle est applicable même aux matières charbonneuses, telles que le charbon de bois et la houille.

J'ai appliqué la même méthode à la matière charbonneuse de la météorite d'Orgueil [1]. J'ai reproduit, en effet, quoique plus péniblement qu'avec la houille, une proportion notable de carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$, comparables aux huiles de pétrole.

J'aurais désiré vivement pouvoir étudier ces carbures avec plus de détail; mais la proportion de matière dont je disposais était trop faible pour me permettre autre chose que de constater la formation de divers carbures, les uns gazeux, les autres liquides, et les caractères généraux de ces carbures.

Quoi qu'il en soit, cette formation marque une nouvelle analogie entre la substance charbonneuse des météorites et les matières charbonneuses d'origine organique qui se rencontrent à la surface du globe.

6° *Carbones purs.*

Le charbon de bois, soumis à une calcination de plus en plus forte, devient moins attaquable par l'acide iodhydrique, à mesure qu'il se rapproche de l'état de carbone pur.

Le coke n'est plus attaqué par ce réactif.

---

[1] M. Friedel a eu l'obligeance de mettre à ma disposition un échantillon de ce minéral.

Le graphite naturel ne l'est pas davantage.

Le carbone obtenu en décomposant le carbonate de soude par le phosphore, à la température rouge, résiste également.

Il en est de même de la matière charbonneuse qui se produit lorsque l'on transforme les composés aromatiques à 280 degrés, par une proportion d'acide iodhydrique insuffisante (*voir* p. 486).

Le charbon de bois cesse tout à fait d'être attaqué par l'hydracide, lorsqu'il a été complétement dépouillé d'hydrogène; ce qui peut être réalisé à l'aide du chlore, agissant à la température rouge.

Cependant le carbone qui dérive du charbon de bois et des autres composés organiques conserve encore quelque trace de son origine et de sa structure chimique, aussi bien que de sa structure physique. En effet, j'ai réussi, à l'aide de deux réactions successives opérées par voie humide, à transformer le carbone pur en carbures d'hydrogène.

Voici comment. J'ai observé que le carbone pur, tel qu'il peut être obtenu en traitant le charbon de fusain par le chlore, au rouge blanc, conserve la propriété de se dissoudre lentement à 80 degrés, dans l'acide nitrique pur : il donne ainsi naissance à un composé brun, extractif, et que je n'avais pas réussi jusqu'à présent à ramener par des réactions à l'état de quelque principe organique déjà connu. Or l'action de l'acide iodhydrique produit l'effet voulu. Elle change le composé précédent en carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$, analogues à ceux que fournit le bois. J'ai pu caractériser ces carbures d'une manière générale, mais non les étudier en détail, faute de matière.

Quoi qu'il en soit, cette expérience fournit, je crois, le premier exemple de la formation d'un carbure d'hydrogène, réalisée avec du carbone pur, au-dessous de 275 degrés et par voie humide. Elle montre que le carbone pur retient encore quelque chose de la structure chimique des corps

qui l'ont engendré et dont il représente un dérivé limite par condensation moléculaire [1].

J'ai exposé dans un autre travail les résultats analogues auxquels je suis arrivé par l'étude des graphites. (*Annales de Chimie*, 4e série, t. XIX, p. 407, 409, 411.)

Tableau des résultats généraux obtenus par la méthode universelle d'hydrogénation.

1° En général, un composé organique quelconque est changé dans un carbure d'hydrogène saturé, renfermant le même nombre d'équivalents de carbone. Ainsi, l'alcool, $C^4H^6O^2$, l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, l'acétamide, $C^4H^5AzO^2$, l'éthylamine, C^4H^7Az, le cyanogène, C^4Az^2, le chlorure de carbone, C^4Cl^6, sont tous changés en hydrure d'éthylène, C^4H^6.

La benzine, $C^{12}H^6$, le phénol, $C^{12}H^6O^2$, l'aniline, $C^{12}H^7Az$, la benzine perchlorée, $C^{12}Cl^6$, l'acide benzinosulfurique, $C^{12}H^6S^2O^6$, fournissent tous, en définitive, de l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$. La naphtaline, $C^{20}H^8$, fournit un hydrure de décylène, $C^{20}H^{22}$; etc.

Le résultat énoncé s'applique donc aux corps de la série aromatique, aussi bien qu'aux corps de la série grasse.

2° Les carbures et les autres corps non saturés n'arrivent pas toujours du premier coup à la saturation complète par l'hydrogène; mais ils fournissent souvent une série de termes intermédiaires. Tels sont en particulier les *hydrures relatifs*, carbures plus hydrogénés qui participent jusqu'à un certain point des propriétés des carbures absolument saturés d'hydrogène.

Par exemple, le styrolène, $C^{16}H^8$, fournit d'abord un hydrure, $C^{16}H^{10}$; le térébenthène, $C^{20}H^{16}$, fournit d'abord deux hydrures, $C^{20}H^{18}$ et $C^{20}H^{20}$.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 475.

De même, l'aldéhyde benzylique, $C^{14}H^6O^2$, l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, ainsi que la toluidine et ses isomères, $C^{14}H^9Az$, fournissent d'abord un hydrure relatif, le toluène, $C^{14}H^8$, avant d'être changés en hydrure tout à fait saturé, $C^{14}H^{16}$.

3° Le chlore, le brome, l'iode sont remplacés par l'hydrogène, en fournissant des composés équivalents, puis des carbures saturés. Par exemple, C^4H^5Cl, $C^4H^4Cl^2$, et C^4Cl^6 fournissent C^4H^6.

Les benzines chlorées, $C^{12}H^5Cl$ et $C^{12}Cl^6$, fournissent d'abord la benzine, $C^{12}H^6$, puis l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$.

4° Les éléments de l'eau, H^2O^2, sont remplacés d'abord par un volume égal d'hydrogène, H^2, dans les alcools proprement dits et dans les acides-alcools et autres corps à fonction mixte. Par exemple, l'alcool ordinaire, $C^4H^4(H^2O^2)$, fournit le carbure $C^4H^4(H^2)$; le phénol, $C^{12}H^6O^2$, fournit d'abord la benzine, $C^{12}H^6$; la glycérine, $C^6H^8O^6$, fournit le carbure C^6H^8, etc.

De même, l'acide lactique, corps à fonction mixte, $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$, est changé d'abord en acide propionique, corps à fonction simple, $C^6H^4(H^2)O^4$, etc.

5° Les aldéhydes et les acétones fixent de l'hydrogène par addition, en même temps qu'ils échangent les éléments de l'eau contre un volume égal d'hydrogène. Ainsi, l'aldéhyde ordinaire, $C^4H^4O^2$ ou $C^4H^2(H^2O^2)$, devient $C^4H^2(H^2)(H^2)$ ou C^4H^6,

6° Les acides à fonction simple échangent d'abord leur oxygène contre l'hydrogène, à volumes gazeux égaux.

Les acides monobasiques, tels que les acides acétique, butyrique, benzoïque, $C^4H^4O^4$, $C^8H^8O^4$, $C^{14}H^6O^4$, se changent ainsi en carbures, tels que $C^4H^4(H^2)$, $C^8H^8(H^2)$, $C^{14}H^6(H^2)$.

Les acides bibasiques, tels que l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, fournissent d'abord des acides monobasiques,

tels que l'acide butyrique, $C^8H^6(H^2)O^4$, puis des carbures, tels que $C^8H^6(H^2)(H^2)$.

7° Les éthers composés sont changés en deux hydrures saturés, correspondant à l'alcool et à l'acide générateur.

8° Les alcalis reproduisent l'ammoniaque et les carbures générateurs. Ainsi, l'éthylamine, C^4H^7Az, reproduit $C^4H^6 + AzH^3$; l'aniline, $C^{12}H^7Az$, reproduit $C^{12}H^6 + AzH^3$.

Ceci s'applique également aux alcalis primaires, secondaires, tertiaires, etc., les derniers reproduisant 2 ou 3 molécules de carbure simultanément.

9° Les amides et les nitriles reproduisent l'ammoniaque et le carbure saturé qui répond à l'acide générateur. Par exemple, l'acétamide régénère l'ammoniaque et l'hydrure d'éthylène; le cyanogène (nitrile oxalique) reproduit l'hydrure d'éthylène, etc.

10° Les carbures d'hydrogène complexes ou polymères, s'ils ne sont pas déjà saturés d'hydrogène, éprouvent le plus souvent un dédoublement partiel dans l'acte de la saturation. En même temps qu'une portion fournit un carbure saturé, renfermant le nombre d'équivalents de carbone, une autre portion se scinde en carbures plus simples, correspondant aux générateurs. Par exemple le styrolène, $C^{12}H^4(C^4H^6)$, fournit, d'une part, un hydrure, $C^{16}H^{10}$, et, d'autre part, par dédoublement, $C^{12}H^6 + C^4H^6$.

Les vrais carbures homologues ou dérivés forméniques font exception, n'étant pas scindés sous l'influence hydrogénante.

En général, les substances mères ou génératrices des composés complexes sont ainsi reproduites. Cette reproduction même a lieu avec les dérivés très-éloignés, tels que le bois et les matières charbonneuses, lesquelles donnent naissance à des carbures saturés, $C^{12}H^{14}$ et $C^{24}H^{26}$, correspondant aux glucoses générateurs.

Telles sont les applications de la méthode, aujourd'hui réalisées par expérience. Elles présentent dans la plupart

des cas une extrême netteté; la totalité des corps mis en expérience éprouvant le changement écrit dans les équations. Dès que les corps offrent une stabilité suffisante et qu'ils ne se prêtent pas, par leur constitution complexe, à des dédoublements simultanés; dès que ces conditions sont remplies, les réactions sont, je le répète, totales et atomiques.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XX (4e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur la détente des gaz.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGTIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.